

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-167199

(43)Date of publication of application : 22.06.1999

(51)Int.Cl. G03F 7/004

G03F 7/00

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 09-333145 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 03.12.1997 (72)Inventor : UENISHI KAZUYA
KODAMA KUNIHIKO
AOOSO TOSHIAKI
SATO KENICHIRO

(54) POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive photoresist composition having solved problems on troubles during the elapse of time after exposure until heat treatment and enhanced in sensitivity and resolution and capable of obtaining a superior resist pattern free of cracking of the resist pattern.

SOLUTION: This composition comprises a resin having groups increasing solubility in an alkaline developing solution by decomposition due to action of an acid and a mixture of a photo-acid-generator (B-1) high in effect of lowering dissolution speed in an alkaline developing solution and a photo-acid-generator (B-2) small in effect of lowering the dissolution speed of an exposed part as compared with (B-1).

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
 2. **** shows the word which can not be translated.
 3. In the drawings, any words are not translated.
-

CLAIMS

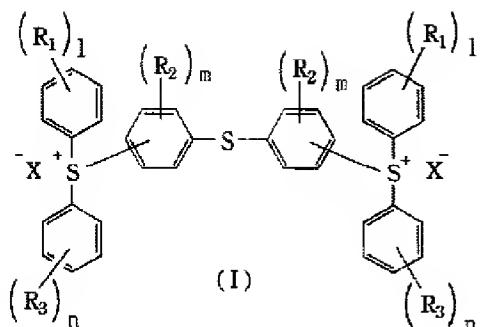
[Claim(s)]

[Claim 1] (A) In the positive type photoresist constituent containing the compound (photo-oxide generating agent) which generates an acid by the exposure of the resin which has the radical which an operation of an acid decomposes [radical] and increases the solubility in the inside of an alkali developer and (B) activity beam of light, or a radiation The positive type photoresist constituent characterized by the above (B) containing the mixture of the large photo-oxide generating agent (B-1) of the effectiveness which makes the dissolution rate of the exposure section late, and the small photo-oxide generating agent (B-2) of the effectiveness which makes the dissolution rate of the exposure section late as compared with ** (B-1).

[Claim 2] The positive type photoresist constituent according to claim 1 with which said photo-oxide generating agent (B-1) is characterized by satisfying the following conditions. Alkali dissolution rate S2 to the alkali developer (2.38-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution) after carrying out KrF excimer laser exposure (light exposure Ethx10) of the paint film (1.0 micrometers of thickness) of the constituent (the addition of the photo-oxide generating agent in a constituent (B-1) is 0.001 mols in 10g of total solids) which consists of the resin and the photo-oxide generating agent (B-1) of the above (A) It is in the range of $0.01 \times S1 \leq S2 \leq 0.5 \times S1$. Here, it is S1. All the acidolysis nature machines contained in the resin of the above (A) express the dissolution rate to the resin independent alkali developer (2.38-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution) by which deprotection was carried out.

[Claim 3] The positive type photoresist constituent according to claim 1 or 2 characterized by said photo-oxide generating agent (B-1) being the compound shown by the following general formula (I).

[Formula 1]



the inside of a formula, and R₁ – R₃ You may differ, even if the same, and a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an alkoxy group, a hydroxy group, a halogen atom, or four –S–R are shown. R₄ An alkyl group or an aryl group is shown. X – The anion of the benzenesulfonic acid which has at least three radicals which have at least two radicals which have at least one radical chosen from the groups of the alkyl group of eight or more carbon numbers or an alkoxy group, or are chosen from the groups of the alkyl group of 4–7 carbon numbers or an alkoxy group, or are chosen from the groups of the alkyl group of 1–3 carbon numbers or an alkoxy group, a naphthalene sulfonic acid, or an anthracene sulfonic acid is shown. I, m, and n may be the same, or may differ from each other, and show the integer of 1–3. When I, m, and n are 2 or 3 respectively, it is 2–3 R₁ – R₃. The ring which consists of each 5–8 elements which two pieces join together mutually and contain a ring, heterocycle, or a ring may be formed.

[Claim 4] The positive type photoresist constituent according to claim 1 to 3 with which said photo–oxide generating agent (B–2) is satisfied of the following conditions. Alkali dissolution rate S₃ to the alkali developer (2.38–% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution) after carrying out KrF excimer laser exposure (light exposure Ethx10) of the paint film (1.0 micrometers of thickness) of the constituent (the addition of the photo–oxide generating agent in a constituent (B–2) is 0.001 mols in 10g of total solids) which consists of the resin and the photo–oxide generating agent (B–2) of the above (A) It is in the range of 0.5xS₁ < S₃. Here, it is S₁. All the acidolysis nature machines contained in the resin of the above (A) express the dissolution rate to the resin independent alkali developer (2.38–% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution) by which deprotection was carried out.

[Claim 5] The positive type photoresist constituent according to claim 1 to 4 characterized by containing the with a molecular weight of 3000 or less low–molecular acidolysis nature lysis inhibition compound to which it has the radical which may be

decomposed with an acid and the solubility in the inside of an ARUKARU developer increases according to an operation of an acid.

[Claim 6] The positive type photoresist constituent according to claim 1 to 6 characterized by being insoluble in water and containing meltable resin in an alkali water solution.

[Claim 7] the with a molecular weight of 3000 or less low-molecular acidolysis nature lysis inhibition compound to which it have the radical which may be decompose with the mixture of a photo-oxide generating agent (B-1) and a photo-oxide generating agent (B-2) according to claim 1 which generate an acid , and an acid by exposure of an activity beam of light or a radiation , and the solubility in the inside of an alkali developer increase according to an operation of an acid , and the positive type photoresist constituent characterize by be insoluble in water and contain meltable resin in an alkali water solution .

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to manufacture of the circuit boards, such as semi-conductor production processes, such as a lithography plate and IC, liquid crystal, and a thermal head, and the positive type photoresist constituent further used for other photofabrication processes.

[0002]

[Description of the Prior Art] As one of the positive type photoresist constituents, they are U.S. Pat. No. 4,491,628 and the Europe patent 249,139th. There is a chemistry multiplier system resist constituent indicated by the number etc. A chemistry multiplier system positive-resist constituent is a pattern formation ingredient which makes the exposure section generate an acid by the exposure of radiations, such as far-ultraviolet light, changes the solubility over the developer of the exposure section of an activity radiation, and the non-irradiating section by the reaction which makes this acid a catalyst, and makes a pattern form on a substrate.

[0003] The combination of the compound which generates an acid by the photolysis as such an example, and an acetal or O and N-acetal compound (JP,48-89003,A), Ortho ester or combination with an amide acetal compound (JP,51-120714,A), Combination with the polymer which has an acetal or a ketal radical in a principal chain

(JP,53-133429,A), Combination with an enol ether compound (JP,55-12995,A), Combination with N-acyl imino carbonic acid compound (JP,55-126236,A), Combination with the polymer which has an ortho ester radical in a principal chain (JP,56-17345,A), Combination (JP,60-3625,A) with the 3rd class alkyl ester compound, combination (JP,60-10247,A) with a silyl ester compound, combination (JP,60-37549,A, JP,60-121446,A) with a silyl ether compound, etc. can be mentioned. These show high photosensitivity, in order that a quantum yield may exceed 1 theoretically.

[0004] Similarly, although it is stable under the room temperature passage of time By heating under acid existence, decompose and as a system which carries out alkali solubilization For example, JP,59-45439,A, JP,60-3625,A, JP,62-229242,A, JP,63-27829,A, JP,63-36240,A, JP,63-250642,A, Polym.Eng.Sce. and 23 A volume and 1012 page (1983);ACS.Sym.242 Volume, 11 pages (1984); Semiconductor World 1987, The November issue, 91 pages; Macromolecules and 21 A volume, 1475 pages (1988); [The compound which generates an acid by exposure indicated by SPIE, 920 volumes, 42 etc. pages (1988), etc.,] The ester of the 3rd class or the 2nd class carbon (for example, t-butyl, 2-cyclohexenyl) or a combination system with a carbonate compound is mentioned. These systems also have high sensitivity, and it compares with naphthoquinonediazide / novolak resin system, and is Deep-UV. Absorption in a field can serve as a system effective in the aforementioned formation of light source short wavelength from a small thing.

[0005] the reaction of 3 component system to which the above-mentioned positive type chemistry magnification resist changes from alkali fusibility resin, the compound (photo-oxide generating agent) which therefore generates an acid in radiation exposure, and the lysis inhibition compound to the alkali fusibility resin with which it has an acidolysis nature machine, and an acid -- decomposing -- alkali -- it can divide roughly into the two-component system which consists of resin which has the radical which becomes meltable, and a photo-oxide generating agent. In the positive type chemistry magnification resist of these two-component systems or 3 component system, the acid from a photo-oxide generating agent is made to intervene by exposure, negatives are developed after heat treatment, and a resist pattern is obtained. Although N-imide sulfonate, N-oxime sulfonate, o-nitrobenzyl sulfonate, the tris methanesulfonate of pyrogallol, etc. are known here about the photo-oxide generating agent used in the above positive type chemistry magnification resists As that in which image formation nature is greatly excellent, photolysis effectiveness typically JP,59-45439,A, U.S. Pat. No. 4,173,476, said 4,197,174 numbers,

Polym.Eng.Sci., 23, 1012. (1983), J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed., 18, 2677, 2697 (1980), ** 22 and 1789 (1984) etc. — indicated PF₆⁻ of sulfonium and iodonium, AsF₆⁻, and SbF₆⁻ etc. — the fault fluoro Lewis acid salt has been used. However, when using for the resist ingredient for semi-conductors, contamination of Lynn from the pair anion of this photo-oxide generating agent, arsenic, antimony, etc. was a problem.

[0006] Then, the salt which makes a pair anion the trifluoro methansulfonic acid anion indicated by JP,63-27829,A, JP,2-25850,A, JP,2-150848,A, JP,5-134414,A, JP,5-232705,A, etc. as sulfonium without these contamination and an iodonium compound is used. However, since the diffusibility in the inside of the resist film of trifluoro methansulfonic acid generated by exposure was large in the case of this compound, thin ** of a resist pattern arose in the passage of time to exposure afterbaking processing, and there was a problem which the configuration on the front face of a resist pattern presents T mold (T-top). Moreover, as another pair anion of sulfonium and iodonium, the solubility to the resist solvent usually used although the activity of a toluenesulfonic acid anion is indicated by JP,2-25850,A, JP,2-150848,A, JP,5-5993,A, JP,6-43653,A, JP,6-123972,A, etc. was not enough, and since the addition was restricted, there was a problem in respect of sensibility as a result. Moreover, the sulfonium of the benzenesulfonic acid which has the alkyl group of a straight chain and one alkoxy group from a viewpoint of also raising solvent solubility, a naphthalene sulfonic acid, or an anthracene sulfonic acid, and iodonium salt are indicated by JP,6-199770,A. However, reduction of the diffusibility in the inside of the resist film of the acid generated also in this case was not enough, and there was a problem which thin ** of a resist pattern produces in the passage of time to exposure afterbaking processing.

[0007] It is indicated by JP,5-181279,A, JP,5-323590,A, and JP,6-130666,A that degradation of the resist profile in the passage of time to exposure afterbaking processing can mainly be prevented by combining two kinds of photo-oxide generating agents on the other hand.

[0008] For example, JP,5-181279,A is indicated that it is possible to control refractory-ization on the front face of a resist in the passage of time to exposure afterbaking processing, i.e., T-top formation, by combining the compound (photo-oxide generating agent) which generates strong acid (specifically for example, sulfonic acid) by exposure, and the compound which generates weak acid (specifically for example, carboxylic acid) by exposure.

[0009] Moreover, by changing the solubility over the developer of the resist film after exposure to JP,5-323590,A, namely, combining with it the compound (photo-oxide

generating agent) contributed to image formation, and the compound which is not contributed to image formation The absolute magnitude of the acid which carries out exposure backward generating is made to increase, the amount of the acid consumed for the impurity under open air in a resist surface is decreased relatively, refractory-ization on the front face of a resist in the passage of time to exposure afterbaking processing, i.e., T-top formation, is controlled, and it is indicated that it is possible to acquire resolution. With the combination of strong acid and weak acid, JP,6-130666,A is similarly indicated that the resist engine-performance change control by the passage of time to exposure afterbaking processing is possible too. However, even if it used which combination, it is not obtained enough, but a resist pattern becomes thin by the passage of time to exposure afterbaking processing, the resolving power of flume ***** is inadequate, and the satisfaction *** result was not obtained.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the object of this invention is solving the technical problem of the above-mentioned Prior art, and is offering the positive type photoresist constituent with which the resist pattern which the problem in the passage of time to exposure afterbaking processing is solved in detail, and sensibility and whose resolving power are high, moreover does not have a failure by the resist pattern, either, and was excellent is obtained.

[0011]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. found out that the object of this invention was attained in a positive type chemistry multiplier system by using two sorts of photo-oxide generating agents of the following specification, as a result of inquiring wholeheartedly with careful attention to many above-mentioned properties. That is, this invention is the following configuration.

(1) The resin which has the radical which an operation of the (A) acid decomposes [radical] and increases the solubility in the inside of an alkali developer, And it sets to the positive type photoresist constituent containing the compound (photo-oxide generating agent) which generates an acid by the exposure of (B) activity beam of light or a radiation. The positive type photoresist constituent characterized by the above (B) containing the mixture of the large photo-oxide generating agent (B-1) of the effectiveness which makes the dissolution rate of the exposure section late, and the small photo-oxide generating agent (B-2) of the effectiveness which makes the dissolution rate of the exposure section late as compared with ** (B-1).

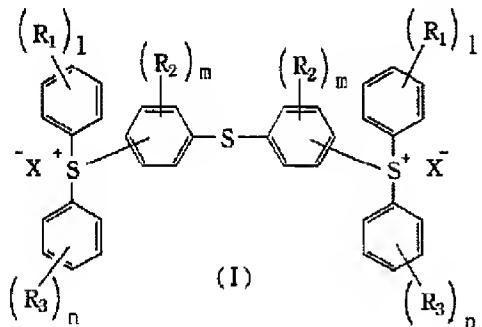
[0012] (2) A positive type photoresist constituent given in the above (1) said whose

photo-oxide generating agent (B-1) is characterized by satisfying the following conditions. Alkali dissolution rate S2 to the alkali developer (2.38-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution) after carrying out KrF excimer laser exposure (light exposure Ethx10) of the paint film (1.0 micrometers of thickness) of the constituent (the addition of the photo-oxide generating agent in a constituent (B-1) is 0.001 mols in 10g of total solids) which consists of the resin and the photo-oxide generating agent (B-1) of the above (A). It is in the range of $0.01 \times S1 \leq S2 \leq 0.5 \times S1$. Here, it is S1. All the acidolysis nature machines contained in the resin of the above (A) express the dissolution rate to the resin independent alkali developer (2.38-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution) by which deprotection was carried out.

[0013] (3) The above (1) characterized by said photo-oxide generating agent (B-1) being the compound shown by the following general formula (I), or a positive type photoresist constituent given in (2).

[0014]

[Formula 2]



[0015] the inside of a formula, and R1 –R3 You may differ, even if the same, and a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an alkoxy group, a hydroxy group, a halogen atom, or four –S–R are shown. R4 An alkyl group or an aryl group is shown. X – The anion of the benzenesulfonic acid which has at least three radicals which have at least two radicals which have at least one radical chosen from the groups of the alkyl group of eight or more carbon numbers or an alkoxy group, or are chosen from the groups of the alkyl group of 4–7 carbon numbers or an alkoxy group, or are chosen from the groups of the alkyl group of 1–3 carbon numbers or an alkoxy group, a naphthalene sulfonic acid, or an anthracene sulfonic acid is shown. I, m, and n may be the same, or may differ from each other, and show the integer of 1–3. When I, m, and n are 2 or 3 respectively, it is 2–3 R1 –R3. The ring which consists of each 5–8 elements which two pieces join together mutually and contain a ring, heterocycle, or a ring may

be formed.

[0016] (4) A positive type photoresist constituent given in either of above-mentioned (1) – (3) with which said photo-oxide generating agent (B-2) is satisfied of the following conditions. Alkali dissolution rate S3 to the alkali developer (2.38-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution) after carrying out KrF excimer laser exposure (light exposure Ethx10) of the paint film (1.0 micrometers of thickness) of the constituent (the addition of the photo-oxide generating agent in a constituent (B-2) is 0.001 mols in 10g of total solids) which consists of the resin and the photo-oxide generating agent (B-2) of the above (A) It is in the range of $0.5 \times S1 < S3$. Here, it is S1. All the acidolysis nature machines contained in the resin of the above (A) express the dissolution rate to the resin independent alkali developer (2.38-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution) by which deprotection was carried out.

[0017] (5) an acid -- decomposing -- obtaining -- a radical -- having -- ARUKARU -- a developer -- inside -- solubility -- an acid -- an operation -- increasing -- molecular weight -- 3000 -- less than -- low-molecular -- acidolysis -- a sex -- lysis inhibition -- a compound -- containing -- things -- the description -- ** -- carrying out -- the above -- (-- one --) - (-- four --) -- either -- a publication -- a positive type -- a photoresist -- a constituent .

(6) A positive type photoresist constituent given in either of above-mentioned (1) – (6) characterized by being insoluble in water and containing meltable resin in an alkali water solution.

(7) the with a molecular weight of 3000 or less low-molecular acidolysis nature lysis inhibition compound to which it have the radical which may be decompose into the above (1) which generate an acid with the mixture of the photo-oxide generating agent (B-1) of a publication, and a photo-oxide generating agent (B-2), and an acid by exposure of an activity beam of light or a radiation, and the solubility in the inside of an alkali developer increase according to an operation of an acid, and the positive type photoresist constituent characterize by be insoluble in water and contain meltable resin in an alkali water solution.

[0018] By using the positive type photoresist constituent of this invention, the resist pattern which the problem in the passage of time to exposure afterbaking processing is solved splendidly, and photosensitivity and whose resolving power are high, and the failure by the resist pattern moreover does not have them, either, and was excellent was obtained in the chemistry magnification mold resist.

[0019]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The photo-oxide generating agent (compound which generates an acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation) used for this invention has the description in the place which uses the dissolution rate to the alkali developer of the exposure section combining the large photo-oxide generating agent (B-1) of the effectiveness made late, and a photo-oxide generating agent (B-2) with the effectiveness smaller than a photo-oxide generating agent (B-1).

[I-1] Photo-oxide generating agent (B-1)

The effectiveness of a photo-oxide generating agent (B-1) which makes late the dissolution rate to the alkali developer of the exposure section is large, and it is desirable to specifically satisfy the following conditions.

[0020] Alkali dissolution rate S2 to the alkali developer (2.38-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution) after carrying out KrF excimer laser exposure (light exposure Eth_x10) of the paint film (1.0 micrometers of thickness) of the constituent (the addition of the photo-oxide generating agent in a constituent (B-1) is 0.001 mols in 10g of total solids) which consists of the resin and the photo-oxide generating agent (B-1) of the above (A) It is in the range of $0.01 \times S1 \leq S2 \leq 0.5 \times S1$. Here, it is S1. All the acidolysis nature machines contained in the resin of the above (A) express the dissolution rate to the resin independent alkali developer (2.38-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution) by which deprotection was carried out. Moreover, light exposure Eth means the minimum light exposure (sensitivity of Threshold) required to resolve the pattern (positive image) of a large area.

[0021] Here, the dissolution rate to an alkali developer can be measured using Perkin-Elmer (PERKIN ELMER) DRM equipment.

[0022] here — $0.01 \times S1 > S2$ it is — ** — sensitivity and resolving power decline and a resist surface pattern presents a T-Top configuration by the passage of time to exposure afterbaking processing. on the other hand — $S2 > 0.5 \times S1$ it is — ** — the configuration of a resist pattern turns into a taper configuration, and the problem that the line breadth of a resist pattern becomes thin by the passage of time to exposure afterbaking processing arises. S2 desirable — $0.05 \times S1 \leq S2 \leq 0.5 \times S1$ the range — it is — more — desirable — $0.07 \times S1 \leq S2 \leq 0.4 \times S1$ it is .

[0023] As a photo-oxide generating agent (B-1) with which are satisfied of the above conditions, the photo-oxide generating agent specifically shown by the above-mentioned general formula (I) is desirable. R1 –R4 in said general formula (I) As an alkyl group, the thing of 1–4 carbon numbers like a methyl group, an ethyl group, a

propyl group, n-butyl, sec-butyl, and t-butyl which may have a substituent is mentioned. As a cycloalkyl radical, the thing of 3–8 carbon numbers like a cyclo propyl group, a cyclopentylic group, and a cyclohexyl radical which may have a substituent is mentioned. As an alkoxy group, the thing of 1–4 carbon numbers like a methoxy group, an ethoxy radical, a hydroxy ethoxy radical, a propoxy group, an n-butoxy radical, an iso butoxy radical, a sec-butoxy radical, and a t-butoxy radical which may have a substituent is mentioned. As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom can be mentioned. The thing of 6–14 carbon numbers which may have a phenyl group, a tolyl group, a methoxyphenyl radical, and a substituent like a naphthyl group as an aryl group is mentioned.

[0024] the account of a top — the alkoxy group of 1–4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, iodine atom), the aryl group of 6–10 carbon numbers, the alkenyl radical of 2–6 carbon numbers, a cyano group, a hydroxy group, a carboxy group, an alkoxy carbonyl group, a nitro group, etc. are mentioned preferably as further substituent. The sulfonium compound expressed with the general formula (I) used by this invention The pair anion, X – It carries out. The shape of a straight chain, the letter of branching, or eight or more annular carbon numbers, [whether it has ten or more an alkyl group or at least one or more alkoxy groups preferably and] [whether it has the shape of a straight chain, the letter of branching, the alkyl group of 4–7 annular carbon numbers, or at least two or more alkoxy groups, and] Or it has the anion of the benzenesulfonic acid which has the alkyl group of 1–3 carbon numbers or at least three alkoxy groups of the shape of a straight chain, and the letter of branching, a naphthalene sulfonic acid, or an anthracene sulfonic acid. The diffusibility of the acid (the benzenesulfonic acid which has the above-mentioned radical, a naphthalene sulfonic acid, or anthracene sulfonic acid) which carries out exposure backward generating by this becomes small, and the solvent solubility of this sulfonium compound improves. From a viewpoint of reducing diffusibility especially, the letter of branching, an annular alkyl group, or the alkoxy group is more desirable than straight chain-like an alkyl group or an alkoxy group as the above-mentioned radical. When the number of the above-mentioned radicals is one, the shape of a straight chain, the letter of branching, or the difference in annular diffusibility becomes more remarkable.

[0025] As an alkyl group of 8–20 carbon numbers, the shape of a straight chain, the letter of branching or an annular octyl radical, a nonyl radical, a decyl group, an undecyl radical, the dodecyl, a tridecyl radical, a tetradecyl radical, an octadecyl radical, etc. are mentioned preferably eight or more carbon numbers. As an alkoxy

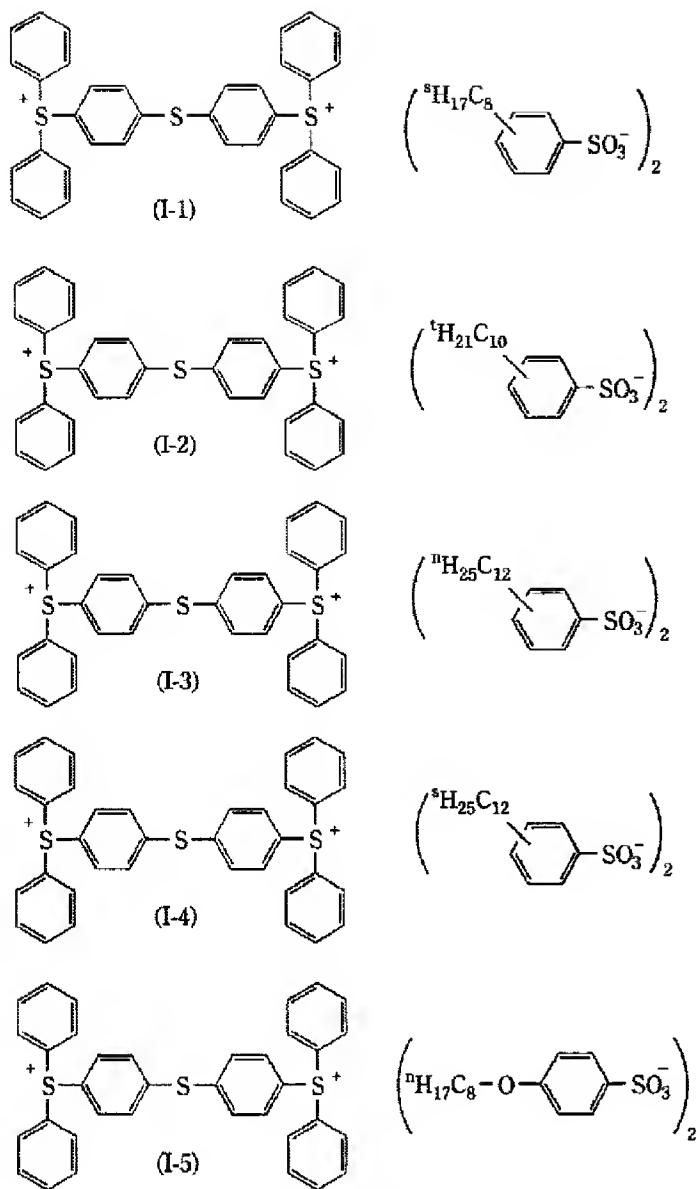
group of 8–20 carbon numbers, the shape of a straight chain, the letter of branching or an annular octyloxy radical, a nonyloxy radical, a decyloxy radical, an undecyloxy radical, a dodecyloxy radical, a tridecyl oxy–radical, a tetradecyl oxy–radical, an octadecyloxy radical, etc. are mentioned preferably eight or more carbon numbers. As an alkyl group of 4–7 carbon numbers, the shape of a straight chain, the letter of branching or annular butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, etc. are mentioned. As an alkoxy group of 4–7 carbon numbers, the shape of a straight chain, the letter of branching or an annular butoxy radical, a pentyloxy radical, a hexyloxy radical, a heptyloxy radical, etc. are mentioned. As an alkyl group of 1–3 carbon numbers, a methyl group, an ethyl group, n–propyl group, and an isopropyl group are mentioned. As an alkoxy group of 1–3 carbon numbers, a methoxy group, an ethoxy radical, n–propoxy group, and an isopropoxy group are mentioned.

[0026] Moreover, X – In the aromatic series sulfonic acid expressed, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom), the aryl group of 6–10 carbon numbers, a cyano group, a sulfide radical, a hydroxy group, a carboxy group, a nitro group, etc. may be contained as a substituent in addition to the above-mentioned specific substituent. Moreover, when l, m, and n are 2 or 3 respectively, it is 2 or three R1 –R4. The ring which consists of each 5–8 elements which two pieces join together mutually and contain a ring, heterocycle, or a ring may be formed.

[0027] 0.1 – 20 % of the weight is suitable for the content in the constituent of a photo–oxide generating agent (B-1) [the compound preferably expressed with a general formula (I)] to the solid content of all constituents, and it is 1 – 7 % of the weight still more preferably 0.5 to 10% of the weight preferably. Although the example of a compound expressed with these general formulas (I) below is shown, it is not limited to this.

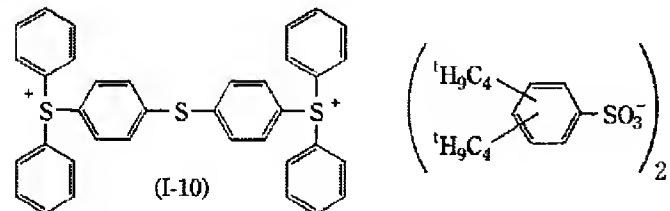
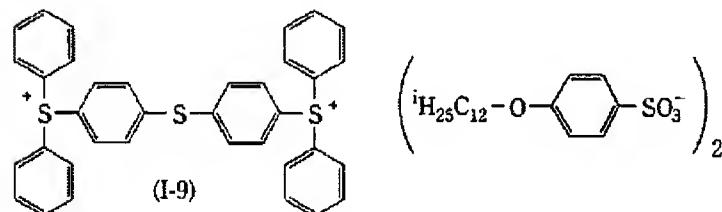
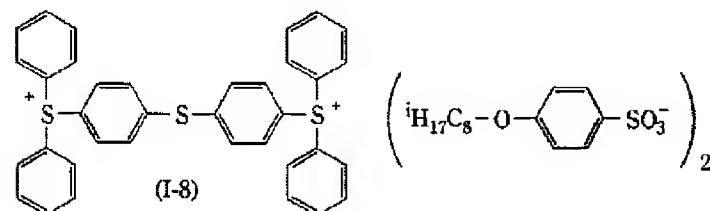
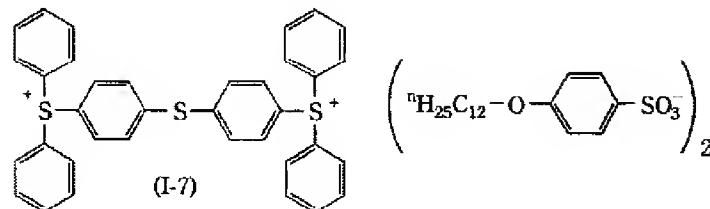
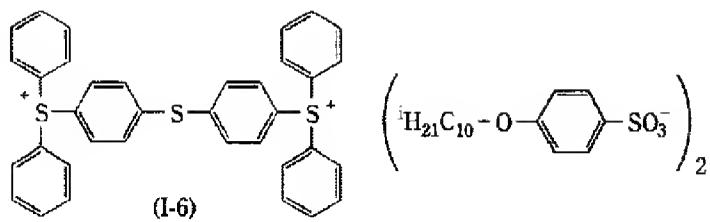
[0028]

[Formula 3]



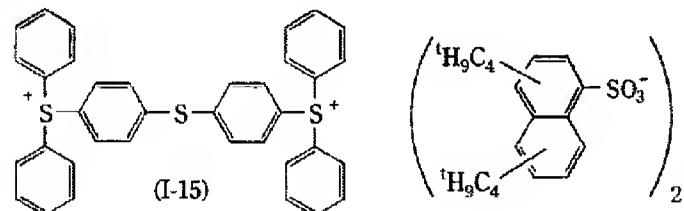
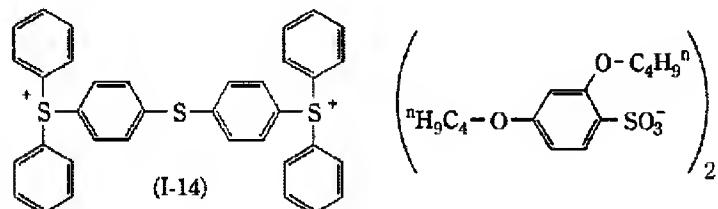
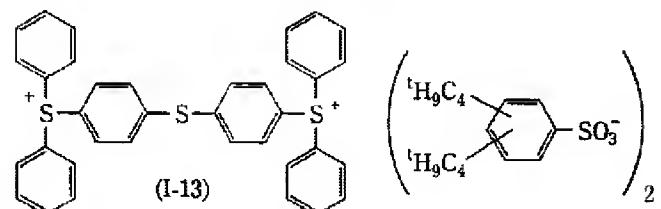
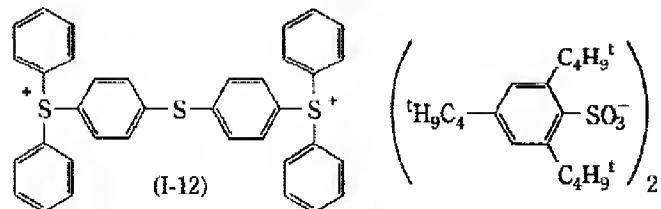
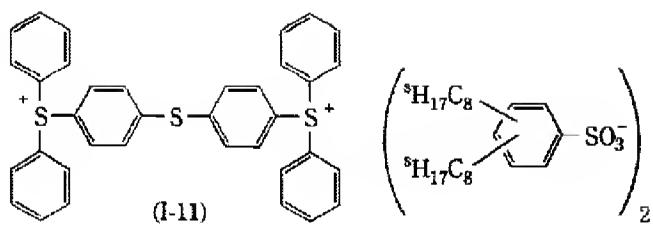
[0029]

[Formula 4]



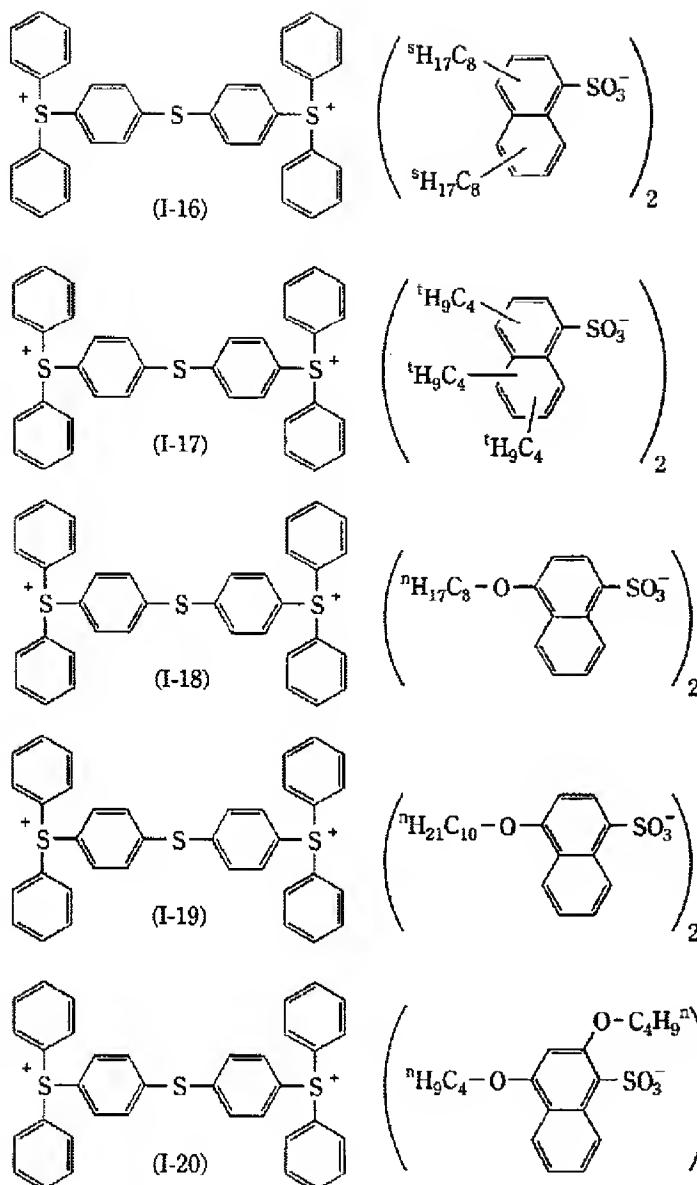
[0030]

[Formula 5]



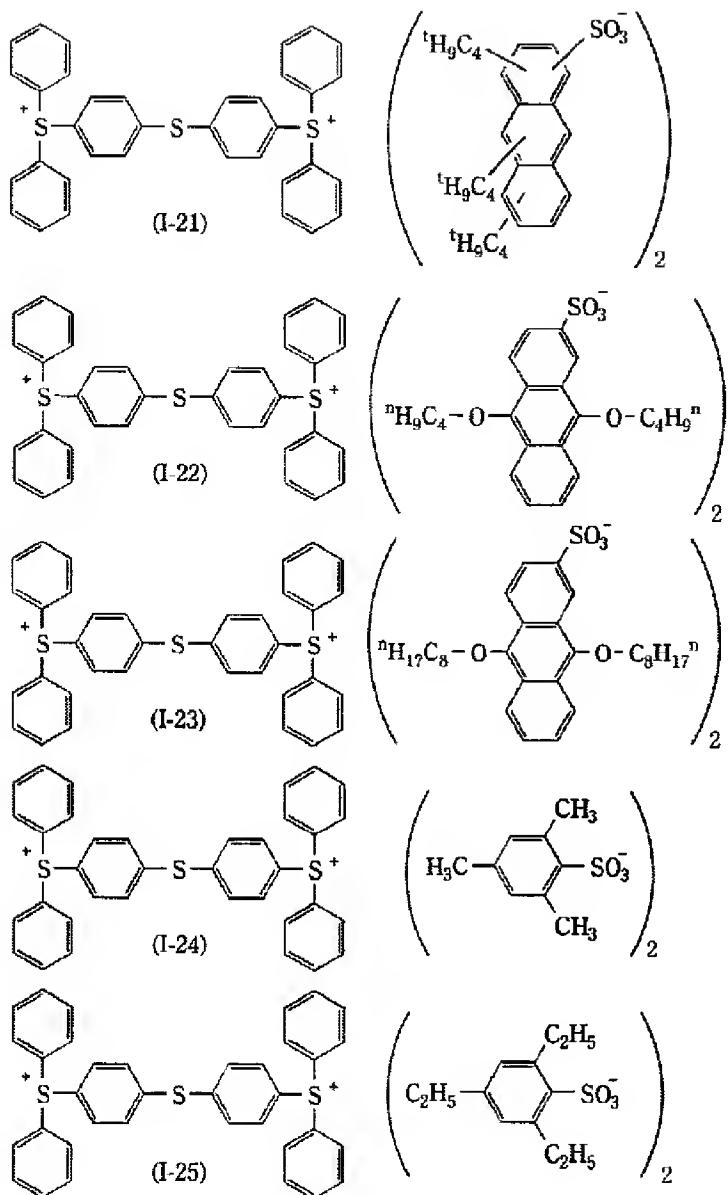
[0031]

[Formula 6]



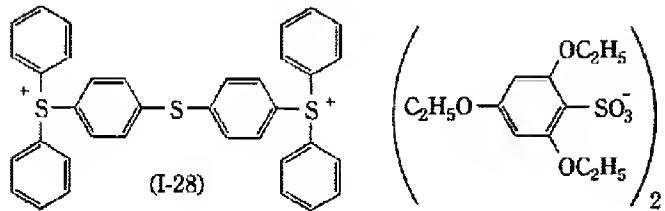
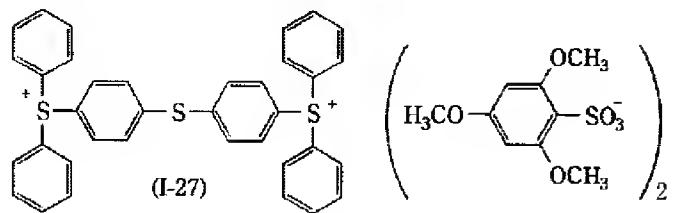
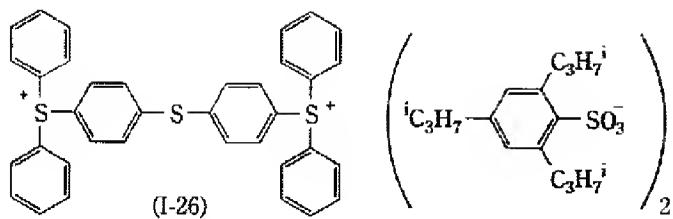
[0032]

[Formula 7]



[0033]

[Formula 8]



[0034] In addition, as for n, a straight chain and s show [the 2nd class and t / the 3rd class and i] among an example that it is branching. The compound expressed with a general formula (I) is Cl which corresponds, for example. – Salt (compound which permuted X- by Cl- by the general formula (I)), The compound expressed with X-Y+ (as for the case of a general formula (I), homonymy, and Y+, X- shows cations, such as H+, Na+, K+, NH4+, and N(CH3)4+.) It is compoundable by carrying out salt exchange in a water solution.

[0035] [I-2] Photo-oxide generating agent (B-2)

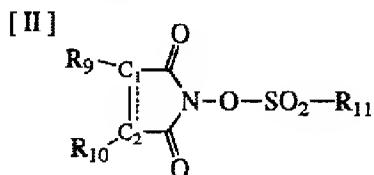
The effectiveness of a photo-oxide generating agent (B-2) which makes the dissolution rate of the exposure section late is smaller than said photo-oxide generating agent (B-1), and it is desirable to specifically satisfy the following conditions. The above The resin and the photo-oxide generating agent of (A) The constituent which consists of (B-2) the compound in a constituent -- The addition of (B-2) The alkali dissolution rate S3 to the alkali developer (2.38-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution) after carrying out KrF excimer laser exposure (light exposure Ethx10) of the paint film (1.0 micrometers of thickness) of being 0.001 mols into 10g of total solids It is in the range of ** 0.5xS1 < S3. Here, it is S1. All the acidolysis nature machines contained in the resin of the above (A) express the dissolution rate to the resin independent alkali developer (2.38-% of the weight

tetramethylammonium hydroxide water solution) by which deprotection was carried out. Here, the dissolution rate to an alkali developer can be measured by the same approach as the above. said S3 desirable — $0.6 \times S1 \leq S3$ the range — it is — more — desirable — $0.7 \times S1 \leq S3$ it is . As a compound (B-2) with which are satisfied of the above-mentioned conditions, the compound specifically shown by following general formula [II]–[V] is desirable.

General formula [II]

[0036]

[Formula 9]

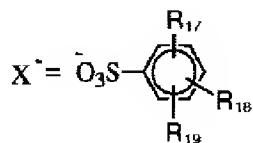
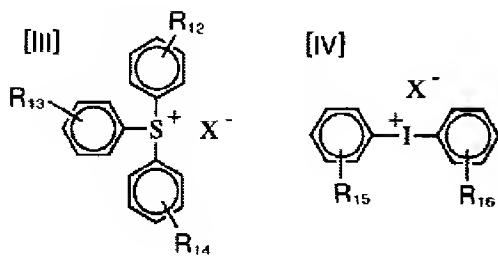


[0037] the inside of a formula, and C1 (carbon atom) and C2 -- it joins together by single bond or the double bond in between (carbon atom) -- having -- R9 Or R10 even when it is the same -- you may differ -- either of following the (1) - (4) -- expressing -- (1) -- respectively -- independent -- a hydrogen atom -- an alkyl group, a cycloalkyl radical, and an aryl group (2) -- monocycle or polycyclic (3) C1 which may contain one or more hetero atoms C2 the included ring which was condensed is formed -- (4) The residue containing N-sulfonyl oxy-imide and R11 express an alkyl group, alkyl halide radical, annular alkyl group, and alkenyl radical, the aryl group which may have a substituent, the aralkyl radical which may have a substituent, or a camphor radical.

A general formula [III] and [IV]

[0038]

[Formula 10]



[0039] the inside of a formula, and R12–R16: -- even when it is the same -- differing -- **** -- a hydrogen atom and an alkyl group -- A cycloalkyl radical, an alkoxy group, a hydroxy group, a halogen atom, 20 –S–R (R20 expresses an alkyl group or an aryl group), R17–R19: -- even when it is the same -- differing -- **** -- a hydrogen atom and an alkyl group -- a cycloalkyl radical, an alkenyl radical, and 21 –COOR(s) (R21 -- an alkyl group --) 22 –OCOR(s) (R22 expresses an alkyl group and an alkenyl radical) showing an alkenyl radical, One surely among R17–R19 However, an alkyl group, a cycloalkyl radical, – When it is 21 COOR(s), 22 –OCOR(s), and an alkenyl radical and two of R17–R19 are a hydrogen atom further, Remaining one The alkyl group beyond carbon number 6 piece, the cycloalkyl radical of five or more carbon numbers, The alkenyl radical of six or more carbon numbers, 21 –COOR(s) whose R21 is the alkyl group of five or more carbon numbers and an alkenyl radical, and 22 –OCOR(s) whose R22 is the alkyl group of five or more carbon numbers and an alkenyl radical are expressed.

General formula [V]

[0040]

[Formula 11]

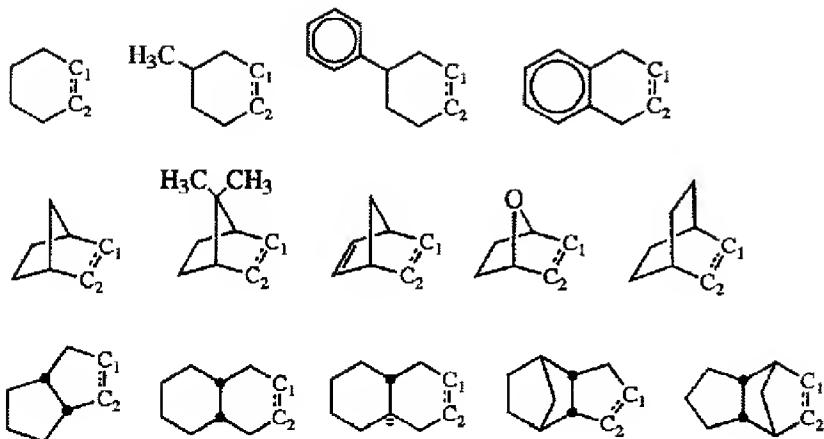
$R_{30}-SO_2-SO_2-R_{31}$ [V]

[0041] R30 and R31 express respectively the aryl group which is not permuted [a permutation or] independently among a formula.

[0042] R9 in the photo–oxide generating agent aforementioned general formula [II] expressed with a general formula [II] And when R10 hits the case of (1), as an alkyl group, the alkyl group of 1–4 carbon numbers like a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n–butyl, sec–butyl, and tert–butyl is raised. As a cycloalkyl radical, the thing of 3–8 carbon numbers, such as a cyclo propyl group, a cyclopentylic group, a cyclohexyl radical, and a cyclo octyl radical, is raised. As an aryl group, the thing of 6–14 carbon numbers like a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, a mesityl radical, and a naphthyl group can be raised. R9 And the following substructures can be raised when R10 hits the case of (2).

[0043]

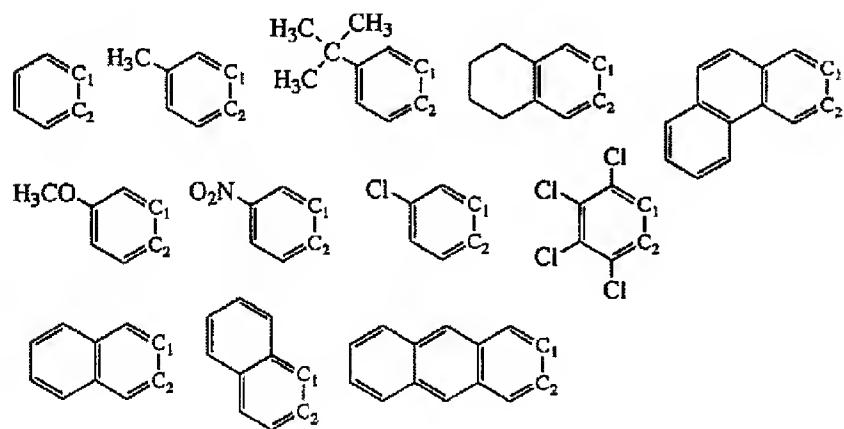
[Formula 12]



[0044] R9 And the following substructures can be raised when R10 hits the case of (3).

[0045]

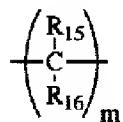
[Formula 13]



[0046] R9 And R9 in which at least two so-called N-sulfonyl oxy-imide residue has the substructure of above-mentioned (1) – (3) when R10 hits the case of (4) Or what was combined by single bond or the following divalent organic radicals can be raised with the part of R10. However, the following connection radical is independent or is used in two or more combination.

[Divalent organic radical] : -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH-, -CO-, -CO₂-, -NHSO₂-, -NHCO-, -NHCO₂-, [0047]

[Formula 14]



[0048] (Here, R15 and R16 express a hydrogen atom and a methyl group respectively) As an alkyl group of R11 in said general formula [II], the straight chain of 1–20 carbon numbers or the alkyl group of branching can be raised. It is the straight chain of 1–16 carbon numbers, or the alkyl group of branching preferably, and is the thing of 1–12 carbon numbers still more preferably. When carbon numbers are 21 or more alkyl groups, since sensibility and resolution decline, it is not desirable. That by which one or two hydrogen atoms or more of the above-mentioned alkyl group were halogenated as an alkyl halide radical can be raised. As a halogen atom to permute, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom can be raised. It is a fluorine atom, a chlorine atom, and a bromine atom preferably, and is a fluorine atom especially preferably. However, the halogen atoms to permute may be two or more classes per monad. As an annular alkyl group, multi-annular substituents, such as a cycloalkyl radical of 3–12 carbon numbers, such as a cyclo propyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, and a cyclo octyl radical, a norbornyl radical, an adamantyl radical, and a tricyclo deca nil radical, can be raised. As an alkenyl radical, the straight chain of 1–20 carbon numbers or the alkenyl radical of branching can be raised. It is the straight chain of 1–16 carbon numbers, or the alkenyl radical of branching preferably, and is the thing of 1–12 carbon numbers still more preferably. When carbon numbers are 21 or more alkenyl radicals, since sensibility and resolution decline, it is not desirable.

[0049] A phenyl group and a naphthyl group can be raised as an aryl group of R11, and benzyl can be raised as an aralkyl radical. As a substituent of an aryl group and an aralkyl radical Low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and tert-butyl, Cycloalkyl radicals, such as a cyclopentyl group and a cyclohexyl radical, a phenyl group, Aryl groups, such as a toluyl radical, a xylyl group, and a mesityl radical, a methoxy group, An ethoxy radical, a propoxy group, an isopropoxy group, a sec-butoxy radical, Lower alkoxy groups, such as a tert-butoxy radical, a vinyl group, an allyl group, Halogen atoms, such as acyl groups, such as alkenyl radicals, such as a propenyl radical and a butenyl group, a formyl group, and an acetyl group, a hydroxy group, a carboxy group, a cyano group, a nitro group, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom, can be raised. Preferably, they are halogen atoms, such as lower alkoxy groups, such as low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and tert-butyl, a cyclohexyl radical, a phenyl group, a toluyl radical, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, an isopropoxy group, a sec-butoxy radical, and a tert-butoxy radical, a cyano group, a nitro group, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom, can be raised.

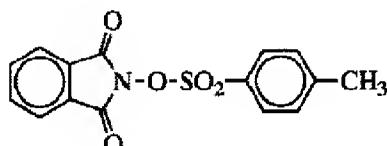
bromine atom, and an iodine atom. In addition, the substituent on an aryl group and an aralkyl radical may be two or more kinds.

[0050] Although the example of a compound expressed with these general formulas [II] below is shown, it is not limited to this.

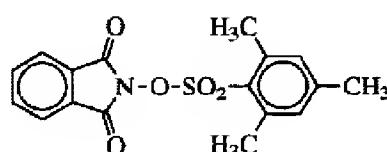
[0051]

[Formula 15]

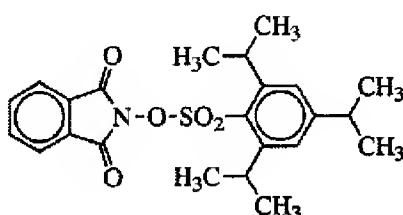
[II-1]



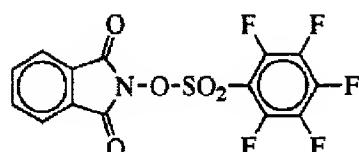
[II-2]



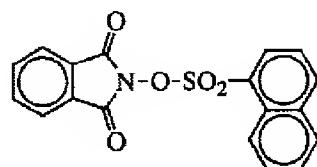
[II-3]



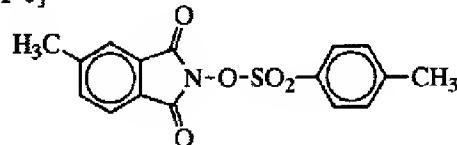
[II-4]



[II-5]



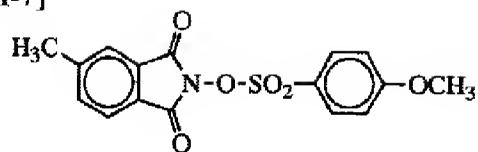
[II-6]



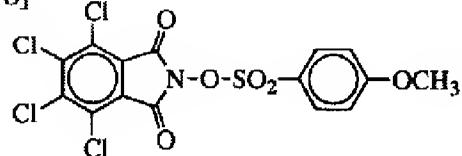
[0052]

[Formula 16]

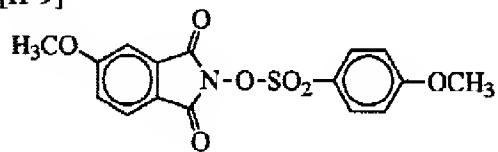
[II-7]



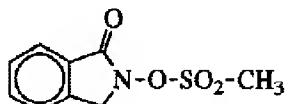
[II-8]



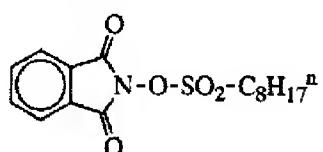
[II-9]



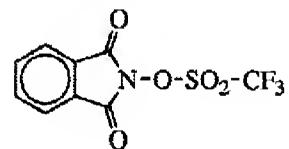
[II-10]



[II-11]



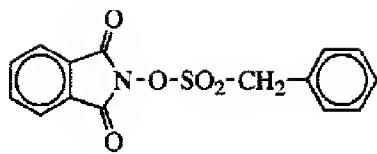
[II-12]



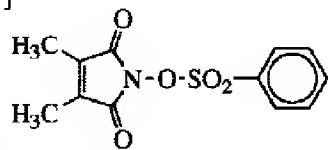
[0053]

[Formula 17]

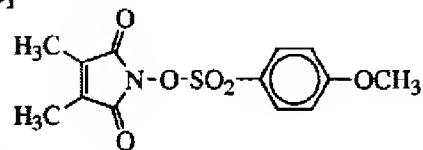
[II-13]



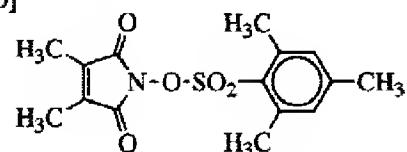
[II-14]



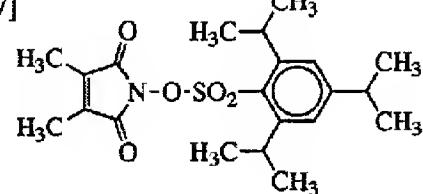
[II-15]



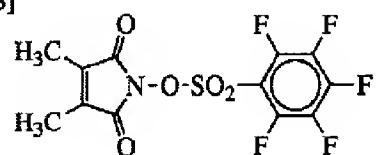
[II-16]



[II-17]



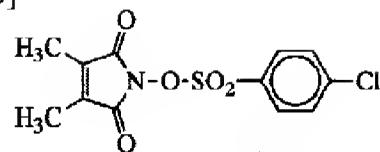
[II-18]



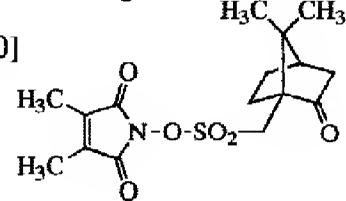
[0054]

[Formula 18]

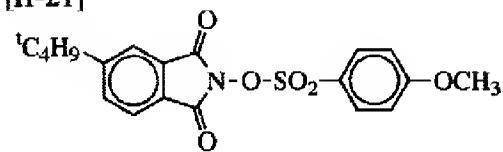
[II-19]



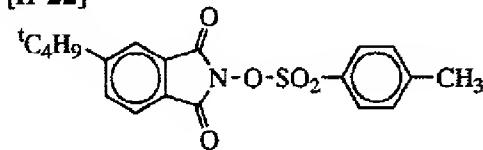
[II-20]



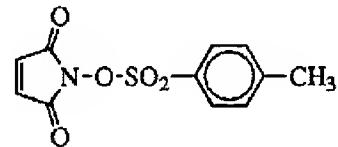
[II-21]



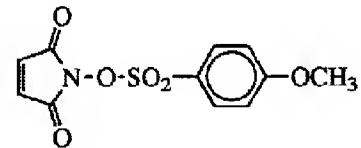
[II-22]



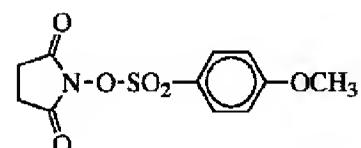
[II-23]



[II-24]



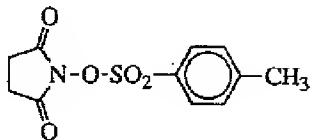
[II-25]



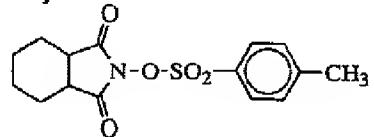
[0055]

[Formula 19]

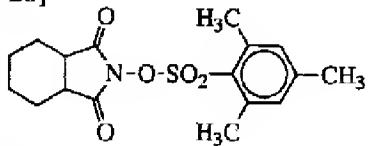
[II-26]



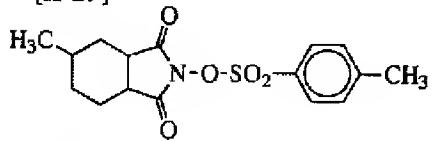
[II-27]



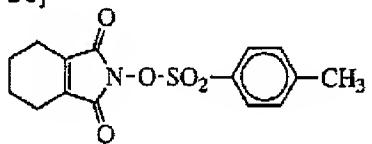
[II-28]



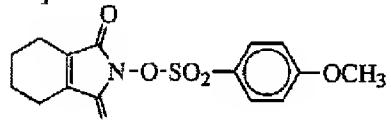
[II-29]



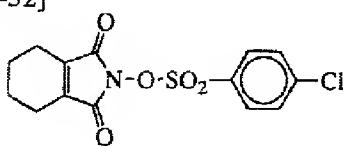
[II-30]



[II-31]



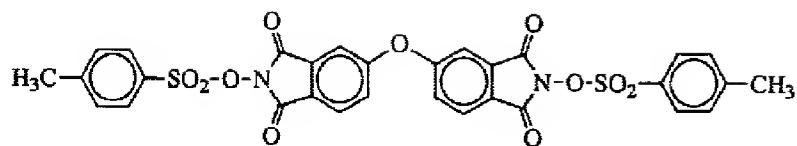
[II-32]



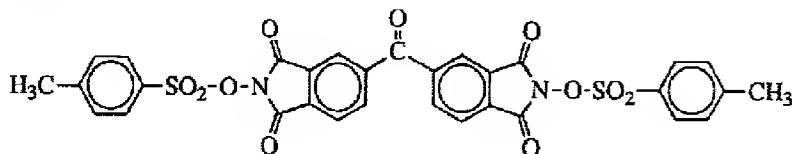
[0056]

[Formula 20]

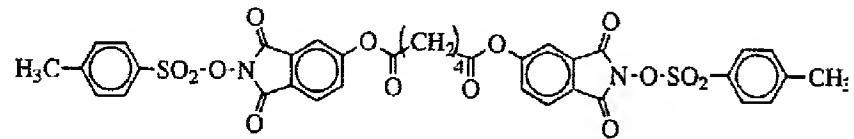
[II-33]



[II-34]



[II-35]



[0057] The alkyl group of 1–4 carbon numbers like a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n–butyl, sec–butyl, and tert–butyl as an alkyl group of R12–R16 in the photo–oxide generating agent aforementioned general formula [III] expressed with a general formula [III] or [IV] or [V] is raised. As a cycloalkyl radical, the thing of 3–8 carbon numbers, such as a cyclo propyl group, a cyclopentylic group, a cyclohexyl radical, and a cyclo octyl radical, is raised. As an alkoxy group, the alkoxy group of 1–4 carbon numbers, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical, can be raised. As a halogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom can be raised. – As an alkyl group of R20–R20 S–R, the alkyl group of 1–4 carbon numbers like a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n–butyl, sec–butyl, and tert–butyl is raised, and the thing of 6–14 carbon numbers like a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, a mesityl radical, and a naphthyl group can be raised as an aryl group.

[0058] As an alkyl group of R17–R19, the straight chain of 1–20 carbon numbers or a branching alkyl group can be raised. When two of R17–R19 are a hydrogen atom, (for example, when R17 is an alkyl group and R18 and R19 are hydrogen atoms) as remaining one alkyl group Preferably six or more carbon numbers The straight chain of 6–20 carbon numbers, or a branching alkyl group, Furthermore, the straight chain of 6–16 carbon numbers or a branching alkyl group is desirable, and the branching alkyl

group of the viewpoint in which a resist pattern becomes thin by the passage of time to exposure afterbaking processing especially to 6–16 carbon numbers is preferably desirable. In five or less carbon numbers, sufficient solubility over the usual resist solvent is not acquired, but sensibility and resolution decline in 21 or more carbon numbers. When neither is a hydrogen atom when only one of R17–R19 is a hydrogen atom or (for example, R17 is a hydrogen atom) When the case where R18 and R19 are alkyl groups, and all of R17–R19 are alkyl groups, as an alkyl group which two or 3 of R17–R19 express The straight chain of 1–16 carbon numbers or a branching alkyl group is desirable still more desirable, and the straight chain of 1–14 carbon numbers or a branching alkyl group is desirable. Since it is advantageous especially in respect of sensibility, the straight chain of 1–12 carbon numbers or a branching alkyl group is desirable. Sensibility and resolution decline [a carbon number] by 17 or more pieces. [0059] As a cycloalkyl radical of R17–R19, the thing of 3–20 carbon numbers can be raised. However, when two of R17–R19 are a hydrogen atom, five or more carbon numbers, remaining one cycloalkyl radical to express is a cycloalkyl radical of 5–20 carbon numbers, and the cycloalkyl radical of 5–16 carbon numbers is still more preferably desirable [the radical] preferably (for example, when R17 is a cycloalkyl radical and R18 and R19 are hydrogen atoms). In four or less carbon numbers, sufficient solubility over the usual resist solvent is not acquired, but sensibility and resolution decline in 21 or more carbon numbers. When neither is a hydrogen atom when only one of R17–R19 is a hydrogen atom or (for example, R17 is a hydrogen atom) When the case where R18 and R19 are cycloalkyl radicals, and all of R17–R19 are cycloalkyl radicals, as a cycloalkyl radical which two or 3 of R17–R19 express The cycloalkyl radical of 3–16 carbon numbers is a cycloalkyl radical of 3–14 carbon numbers desirable still more preferably. Since it is advantageous especially in respect of sensibility, the cycloalkyl radical of 3–12 carbon numbers is desirable. Sensibility and resolution decline [a carbon number] by 17 or more pieces.

[0060] As an alkenyl radical of R17–R19, the straight chain of 2–20 carbon numbers or a branching alkenyl radical can be raised. When two of R17–R19 are a hydrogen atom, as remaining one alkenyl radical, six or more carbon numbers, it is the straight chain of 6–20 carbon numbers, or a branching alkenyl radical preferably, and they are the straight chain of 6–16 carbon numbers, or a branching alkenyl radical still more preferably (for example, when R17 is an alkenyl radical and R18 and R19 are hydrogen atoms). In five or less carbon numbers, sufficient solubility over the usual resist solvent is not acquired, but sensibility and resolution decline in 21 or more carbon numbers. When neither is a hydrogen atom when only one of R17–R19 is a hydrogen

atom or (for example, R17 is a hydrogen atom) When the case where R18 and R19 are alkenyl radicals, and all of R17–R19 are alkenyl radicals, as an alkenyl radical which two or 3 of R17–R19 express The straight chain of 2–16 carbon numbers or a branching alkenyl radical is the straight chain of 2–14 carbon numbers, or a branching alkenyl radical desirable still more preferably. Since it is advantageous especially in respect of sensibility, the straight chain of 2–12 carbon numbers or a branching alkenyl radical is desirable. Sensibility and resolution decline [a carbon number] by 17 or more pieces.
 [0061] As an alkyl group of R21 and R22 of 21 –COOR(s) of R17–R19, and 22 –OCOR(s), the straight chain of 1–20 carbon numbers or a branching alkyl group can be raised. When two of R17–R19 are a hydrogen atom, as remaining one alkyl group of R21 or R22, five or more carbon numbers, it is the straight chain of 6–20 carbon numbers, or a branching alkyl group preferably, and the straight chain of 6–16 carbon numbers or a branching alkyl group is still more preferably desirable (for example, when R17 is 21 –COOR(s) and R18 and R19 are hydrogen atoms). In four or less carbon number, sufficient solubility over the usual resist solvent is not acquired, but sensibility and resolution decline in 21 or more carbon numbers. When neither is a hydrogen atom when one of R17–R19 is a hydrogen atom or (for example, R17 is a hydrogen atom) When the case where R18 and R19 are 21 –COOR(s), and all of R17–R19 are 21 –COOR(s), As two or three alkyl groups of R21 or R22, the straight chain of 1–16 carbon numbers or a branching alkyl group is the straight chain of 1–14 carbon numbers, or a branching alkyl group desirable still more preferably among R17–R19. Since it is advantageous especially in respect of sensibility, the straight chain of 1–12 carbon numbers or a branching alkyl group is desirable. Sensibility and resolution decline [a carbon number] by 17 or more pieces.

[0062] As an alkenyl radical of R21 and R22 of 21 –COOR(s) of R17–R19, and 22 –OCOR(s), the straight chain or branching alkenyl radical of carbon numbers 2–20 can be raised. When two of R17–R19 are a hydrogen atom, as remaining one alkenyl radical of R21 and R22, five or more carbon numbers, it is the straight chain of 6–20 carbon numbers, or a branching alkenyl radical preferably, and the straight chain of 6–16 carbon numbers or a branching alkenyl radical is still more preferably desirable (for example, when R17 is 21 –COOR(s) and R18 and R19 are hydrogen atoms). In four or less carbon numbers, sufficient solubility over the usual resist solvent is not acquired, but sensibility and resolution decline in 21 or more carbon numbers. When neither is a hydrogen atom when one of R17–R19 is a hydrogen atom or (for example, R17 is a hydrogen atom) When the case where R18 and R19 are 21 –COOR(s), and all of R17–R19 are 21 –COOR(s), Among R17–R19, as two or three alkenyl radicals of R21

and R22, the straight chain of 2–16 carbon numbers or a branching alkenyl radical is desirable still more desirable, and the straight chain or branching alkenyl radical of carbon numbers 2–14 is desirable. Since it is advantageous especially in respect of sensibility, the straight chain of 2–12 carbon numbers or a branching alkenyl radical is desirable. Sensibility and resolution decline [a carbon number] by 17 or more pieces.

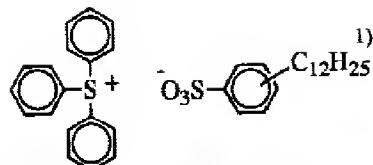
[0063] When the number of substituents is one (others are hydrogen atoms), a substituent desirable as R17–R19 They are the branching alkyl group of 6–16 carbon numbers, and 21 –COOR(s) whose R21 is the straight chain of 6–16 carbon numbers, a branching alkyl group, or an alkenyl radical. When the number of substituents is 2 or 3, they are the straight chain of 1–12 carbon numbers or a branching alkyl group, 21 –COOR(s) whose R21 is the straight chain of 1–12 carbon numbers, or a branching alkyl group, and 22 –OCOR(s) whose R22 is the straight chain of 1–12 carbon numbers, or a branching alkyl group.

[0064] Although the example of a compound expressed with these general formulas [III] or [IV] below is shown, it is not limited to this.

[0065]

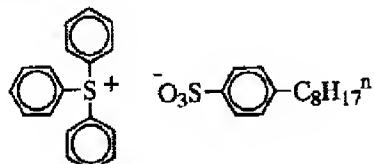
[Formula 21]

[III-1]

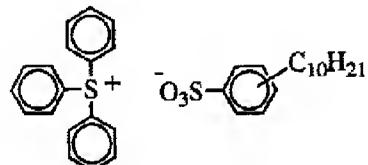


1) この炭素数1-2のアルキル基は種々の分岐構造を有する残基である

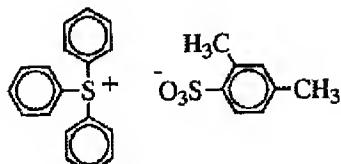
[III-2]



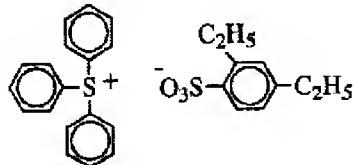
[III-3]



[III-4]



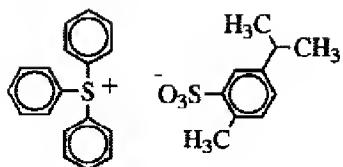
[III-5]



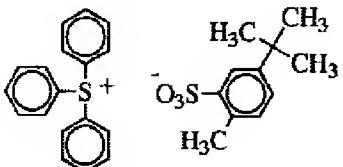
[0066]

[Formula 22]

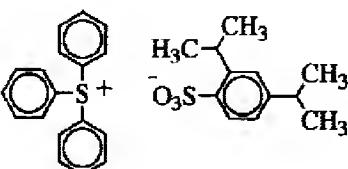
[III-6]



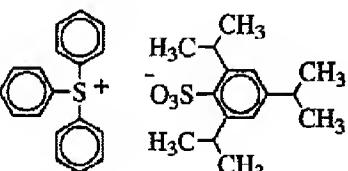
[III-7]



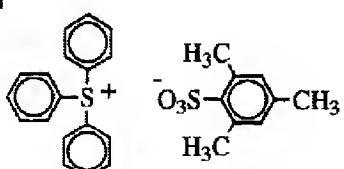
[III-8]



[III-9]



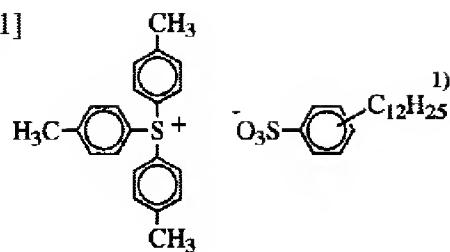
[III-10]



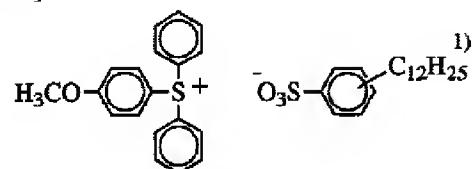
[0067]

[Formula 23]

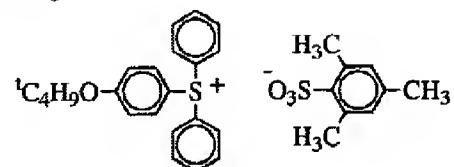
[III-11]



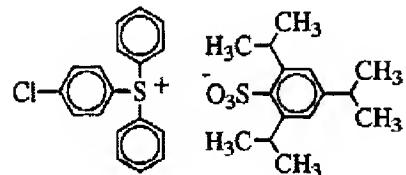
[III-12]



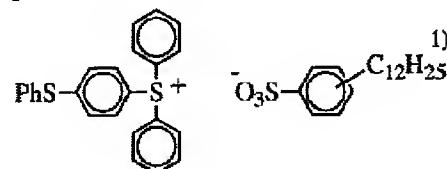
[III-13]



[III-14]



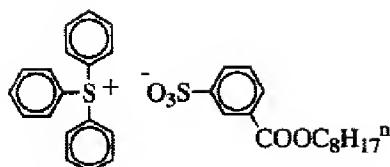
[III-15]



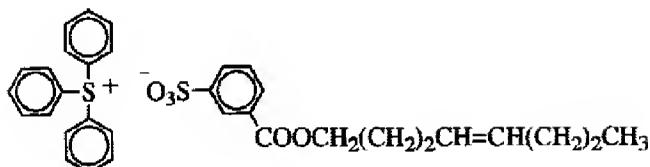
[0068]

[Formula 24]

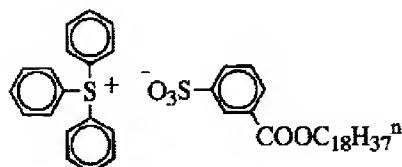
[III-16]



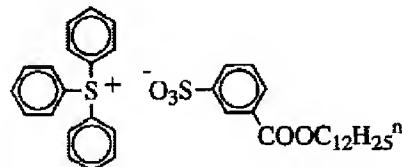
[III-17]



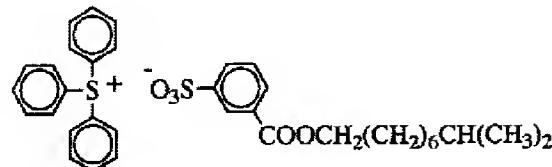
[III-18]



[III-19]



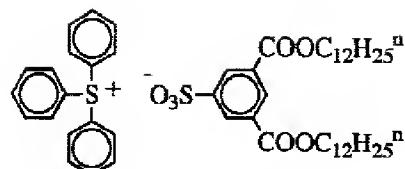
[III-20]



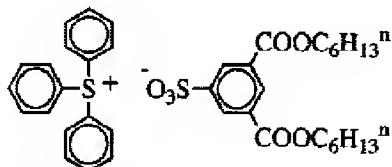
[0069]

[Formula 25]

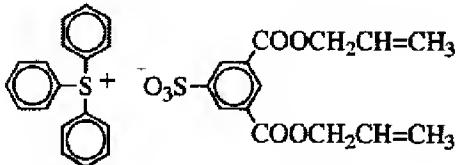
[III-21]



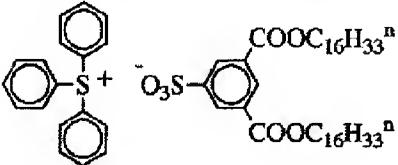
[III-22]



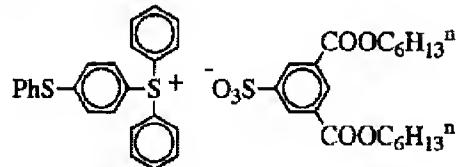
[III-23]



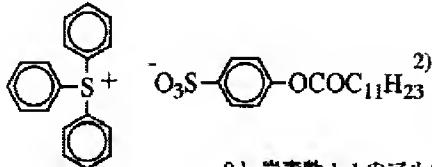
[III-24]



[III-25]



[III-26]

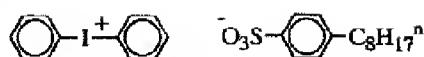


2) 炭素数11のアルキル基は直鎖あるいは
様々な構造の分岐アルキル残基の混合物

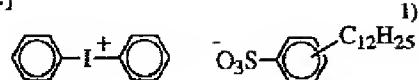
[0070]

[Formula 26]

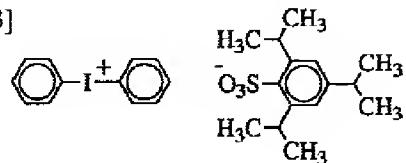
[IV-1]



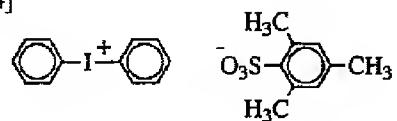
[IV-2]



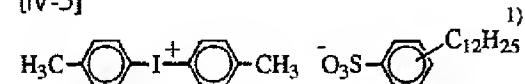
[IV-3]



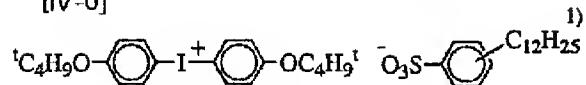
[IV-4]



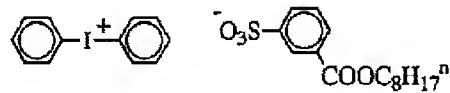
[IV-5]



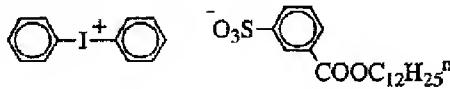
[IV-6]



[IV-7]



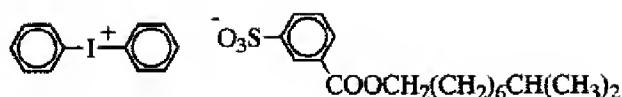
[IV-8]



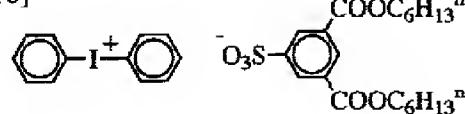
[0071]

[Formula 27]

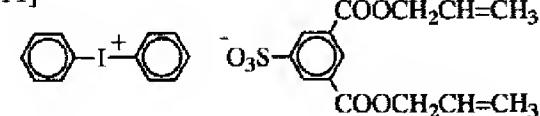
[IV-9]



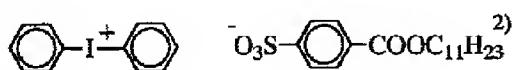
[IV-10]



[IV-11]



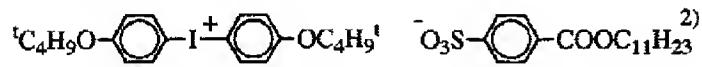
[IV-12]



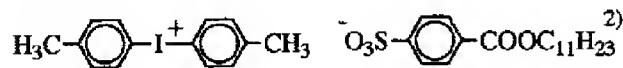
[IV-13]



[IV-14]



[IV-15]

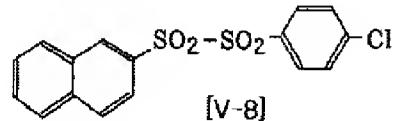
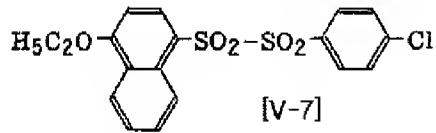
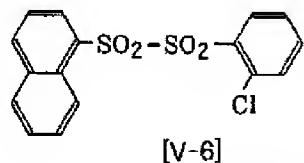
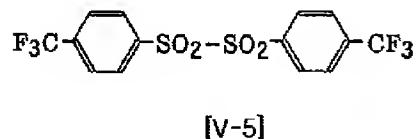
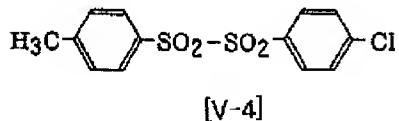
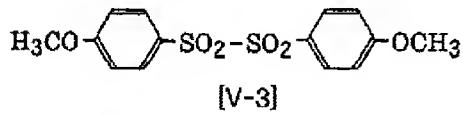
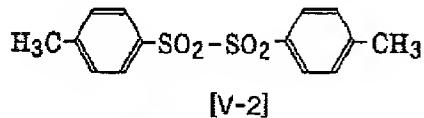
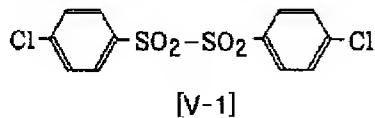


[0072] R30 and R31 express respectively the aryl group which is not permuted [a permutation or] independently among the photo-oxide generating agent general formula [V] expressed with a general formula [V]. As an aryl group, the thing of 6-14 carbon numbers like a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, a mesityl radical, and a naphthyl group can be raised. As a substituent, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, Cycloalkyl radicals, such as low-grade alkyl groups, such as tert-butyl, a cyclopentylic group, and a cyclohexyl radical, Aryl groups, such as a phenyl group, a toluyl radical, a xylyl group, and a mesityl radical, A methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, an isopropoxy group, a sec-butoxy radical, Lower

alkoxy groups, such as a tert-butoxy radical, a vinyl group, an allyl group, Halogen atoms, such as acyl groups, such as alkenyl radicals, such as a propenyl radical and a butenyl group, a formyl group, and an acetyl group, a hydroxy group, a carboxy group, a cyano group, a nitro group, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom, can be raised. Although the example of a compound expressed with a general formula [V] is shown below, it is not limited to these.

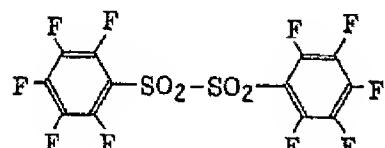
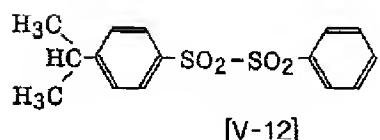
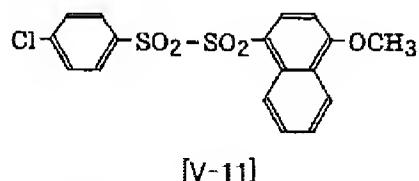
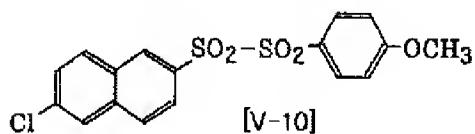
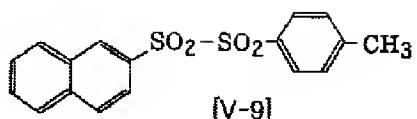
[0073]

[Formula 28]

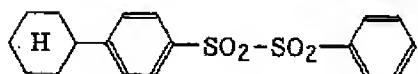


[0074]

[Formula 29]



[V-13]



[V-14]

[0075] In total solids, 0.05 – 20 % of the weight is suitable for the content in the inside of the constituent of a photo-oxide generating agent (B-2) [the photo-oxide generating agent preferably expressed with general formula [II] – [V]], and it is 0.2 – 7 % of the weight still more preferably 0.1 to 10% of the weight preferably. a photo-oxide generating agent (B-1) -- [-- a general formula [the photo-oxide generating agent expressed with I]] or a photo-oxide generating agent (B-2) [the photo-oxide generating agent preferably expressed with general formula [II] – [V]] is each independent preferably -- it is -- it is used in two or more kinds of combination.

[0076] In this invention, 1 / 99 – 99/1 are desirable still more desirable, ((1 [B-]) / (B-2)) is 5 / 95 – 95/5, and the operating rates (weight ratio) of the above-mentioned

photo-oxide generating agent (B-1) and the above-mentioned photo-oxide generating agent (B-2) are 10 / 90 – 90/10 especially preferably. As a content of all the photo-oxide generating agents in the constituent of this invention, 0.05 – 20 % of the weight is desirable to total solids, and it is 0.1 – 10 % of the weight more preferably.

[0077] [II] It is resin which has the radical which decomposes according to an operation of an acid, decomposes with the acid used in the chemistry magnification mold resist in resin this invention which has the radical which increases the solubility in the inside of an alkali developer, and may be decomposed into both the principal chain of resin, a side chain or a principal chain, and a side chain from an acid as resin which has the radical which increases the solubility in the inside of an alkali developer. Among this, the resin which has the radical which may be decomposed from an acid in a side chain is more desirable. A radical desirable as a radical which may be decomposed from an acid is $-COOA_0$ and $-O-B_0$. As a radical which is a radical and contains these further, they are $-R_0-COOA_0$ or $-Ar-O-B_0$. The radical shown is mentioned. It is A_0 here. $-C(R_01)(R_02)(R_03)$, $-Si(R_01)(R_02)(R_03)$, or $O_6-C(R_04)(R_05)-O-R$ are shown. B_0-A_0 Or $-CO-O-A_0$ A radical is shown (R_0 , R_01 – the thing and homonymy of the after-mentioned [R_06 and Ar]).

[0078] They are a silyl ether group, a cumyl ester group, an acetal radical, a tetrahydropyranyl ether group, a tetrahydropyranyl ester group, an enol ether group, an enol ester group, the alkyl ether radical of the 3rd class, the alkyl ester group of the 3rd class, the alkyl carbonate radical of the 3rd class, etc. preferably as an acidolysis nature machine. Furthermore, they are the 3rd class alkyl ester group, the 3rd class alkyl carbonate radical, a cumyl ester group, an acetal radical, and a tetrahydropyranyl ether group preferably.

[0079] Next, as parent resin in case the radical which may be decomposed from these acids joins together as a side chain, it is a side chain. – They are OH or $-COOH$, and alkali fusibility resin that has a $-R_0-COOH$ or $-Ar-OH$ radical preferably. For example, the alkali fusibility resin mentioned later can be mentioned.

[0080] Moreover, dissolution rate S1 The dissolution rate to an alkali developer (2.38-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution) resin (above-mentioned parent resin) independent [only containing the alkali fusibility radical by which deprotection of all the acidolysis nature machines contained in acidolysis nature machine content resin was carried out, namely, it is not protected with an acidolysis nature machine] is expressed. The measuring method of the dissolution rate of the resin only containing the alkali fusibility radical of which <TXF FR=0002 HE=160 WI=080 LX=1100 LY=0300> protection is not done with this

acidolysis nature machine can be performed by the same approach as the above.

[0081] Alkali dissolution rate S1 of these alkali fusibility resin It measures by tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 2.38% of the weight (23 degrees C), and a thing 170A [/second] or more is desirable. It is a thing 330A [/second] or more especially preferably.

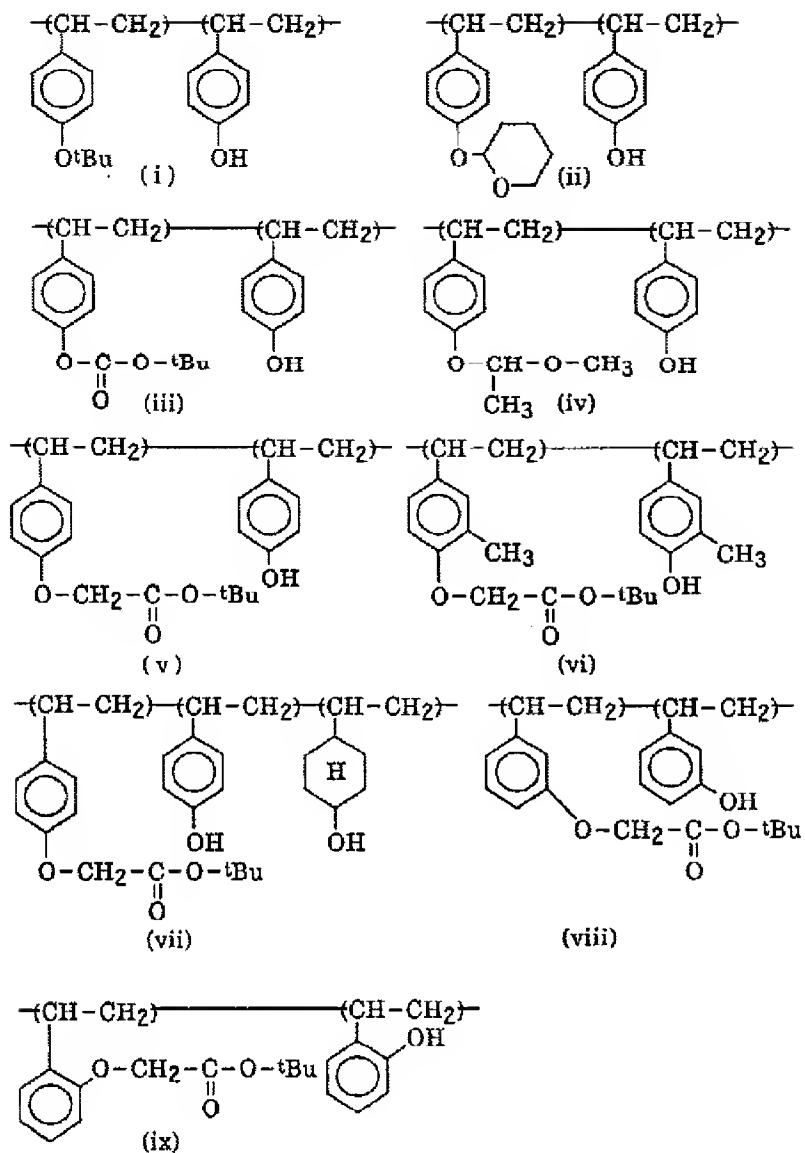
[0082] Moreover, alkali fusibility resin with the high permeability to the far-ultraviolet light from a point and excimer laser light which attain a rectangle profile is desirable. Preferably, the 248nm permeability of 1-micrometer thickness is 20 – 90%. From such a viewpoint, especially desirable alkali fusibility resin is a part of o-, m-, p-Pori (hydroxystyrene) and these copolymers, hydrogenation Pori (hydroxystyrene), halogen or alkylation Pori (hydroxystyrene), Pori (hydroxystyrene), O-alkylation or O-acylation object, a styrene-hydroxystyrene copolymer, an alpha-methyl-styrene-hydroxystyrene copolymer, and hydrogenation novolak resin.

[0083] The resin which has the radical which may be decomposed from the acid used for this invention makes the precursor of the radical which may be decomposed from an acid react to alkali fusibility resin, or copolymerizes the alkali fusibility resin monomer which the radical which may be decomposed from an acid combined with various monomers, and can obtain it as indicated by Europe JP,254853,B, JP,2-25850,A, 3-223860, 4-251259, etc.

[0084] Although the example of resin of having the radical which may be decomposed with the acid used for this invention is shown below, this invention is not limited to these.

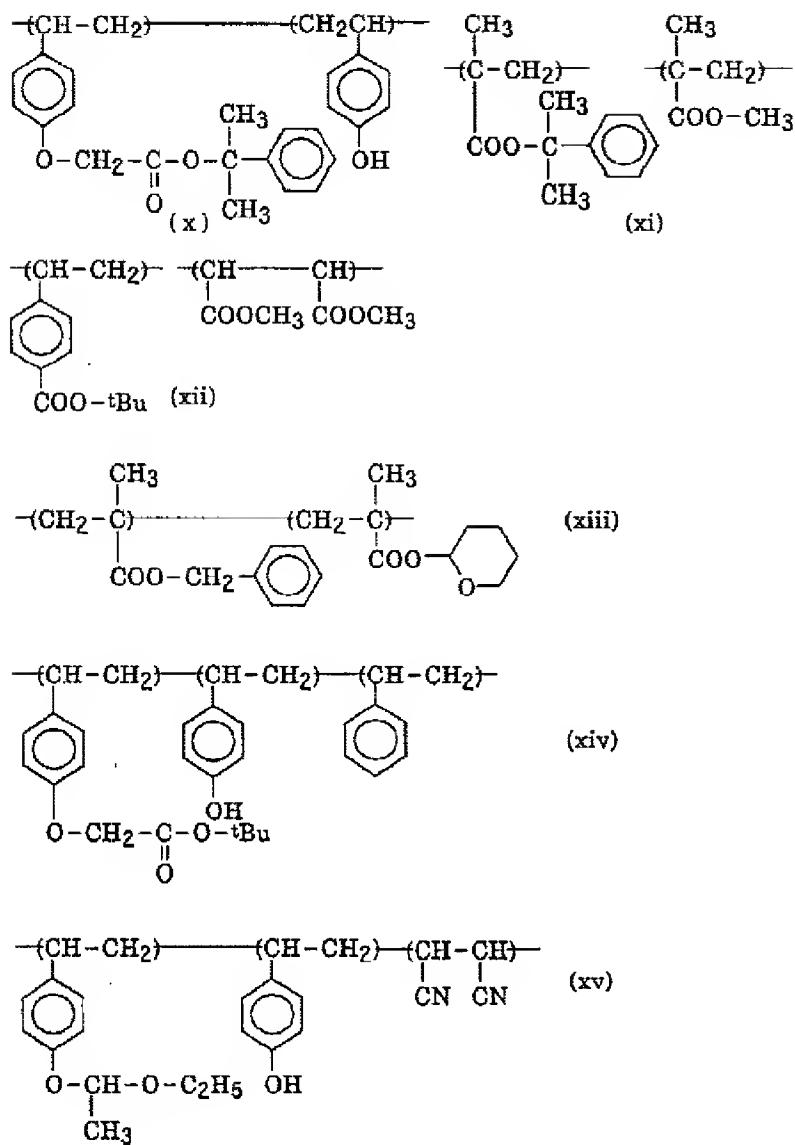
[0085]

[Formula 30]



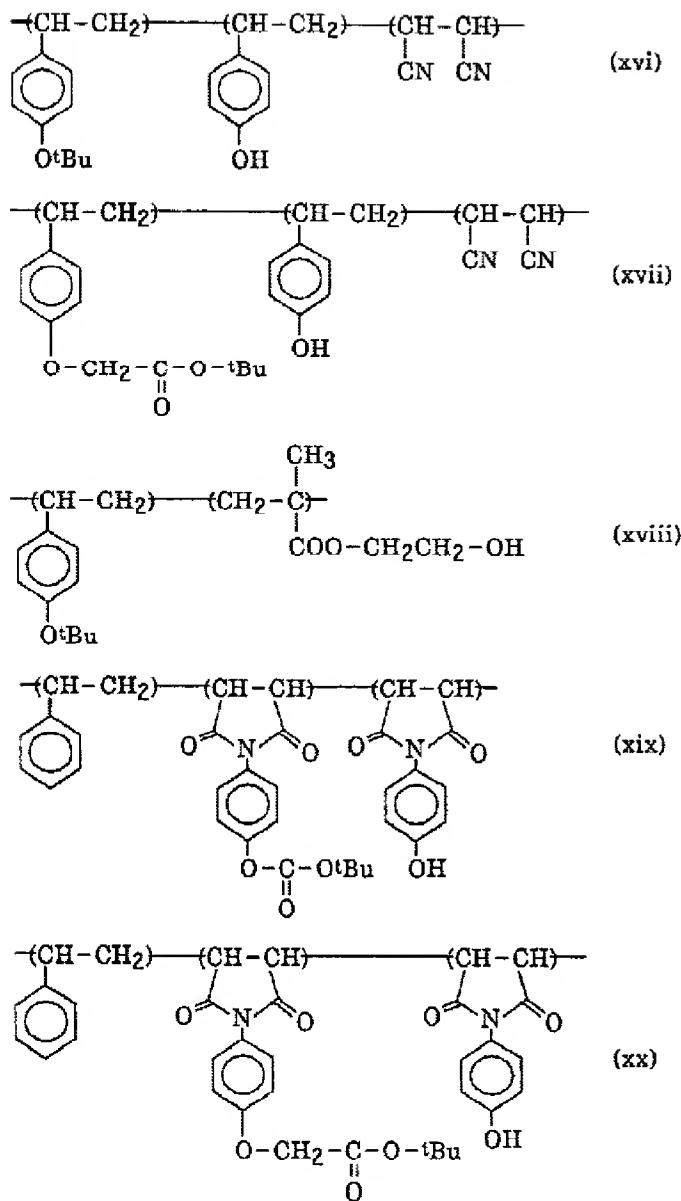
[0086]

[Formula 31]



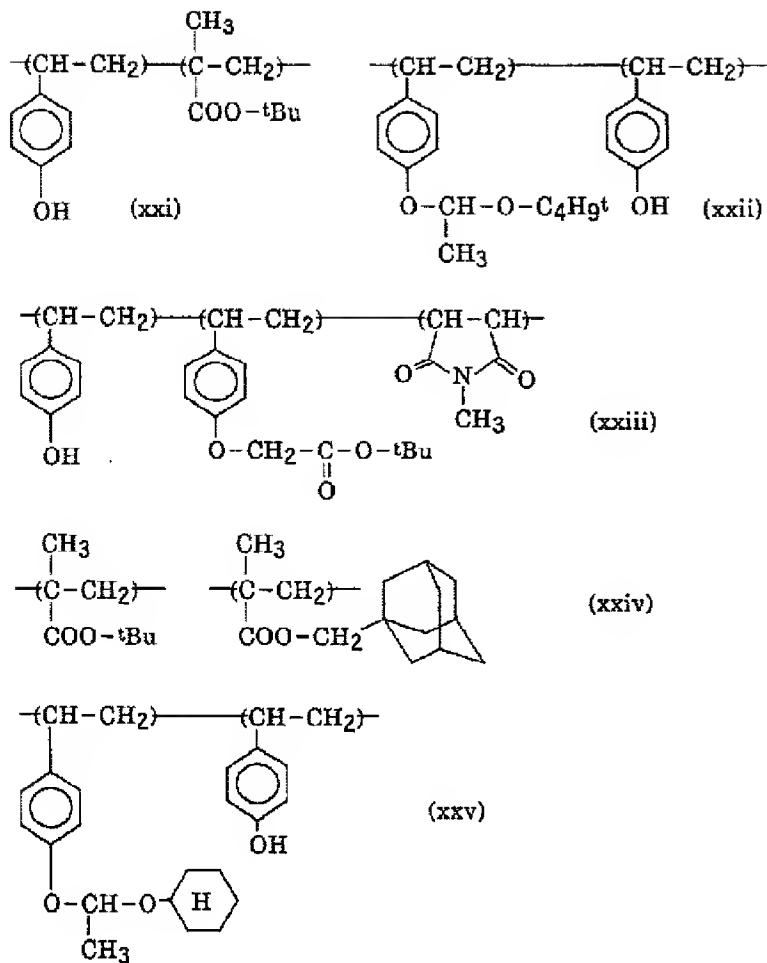
[0087]

[Formula 32]



[0088]

[Formula 33]



[0089] The content of the radical which may be decomposed from an acid has the number of the radicals which may be decomposed from the acid in resin (B), and the number of the alkali fusibility radicals which are not protected by the radical which may be decomposed from an acid (S), and is expressed with B/(B+S). content -- desirable -- 0.01 to 0.5 -- more -- desirable -- 0.05 to 0.40 -- it is 0.05-0.30 still more preferably. B/(B+S) > It becomes the cause of the film contraction after PEB, the poor adhesion to a substrate, and Society for Cutting Up Men and is not desirable at 0.5. On the other hand, since a standing wave may remain on a pattern side attachment wall notably in B/(B+S) < 0.01, it is not desirable.

[0090] As for the weight average molecular weight (Mw) of the resin which has the radical which may be decomposed from an acid, it is desirable that it is the range of 2,000-200,000. Less than by 2,000, if film decrease is large and exceeds 200,000 by development of an unexposed part, the dissolution rate to the alkali of alkali fusibility resin itself will become slow, and sensibility will fall. More preferably, it is the range of 5,000-100,000, and is the range of 8,000-50,000 still more preferably. moreover,

degree of dispersion (M_w/M_n) -- desirable -- 1.0–4.0 -- more -- desirable -- 1.0–2.0 -- especially, it is 1.0–1.6 preferably, and thermal resistance and image formation nature (a pattern profile, defocusing latitude, etc.) become good, so that degree of dispersion is small. Here, weight average molecular weight has the polystyrene reduced property of gel permeation chromatography, and is defined.

[0091] Moreover, two or more kinds may use the resin which has the radical which may be decomposed from the acid in this invention, mixing. The amount of these resin used in this invention is 60 – 95 % of the weight preferably 40 to 99% of the weight on the basis of the total weight (except for a solvent) of a photosensitive constituent. Furthermore, in order to adjust alkali solubility, the alkali fusibility resin which does not have the radical which may be decomposed from an acid may be mixed.

[0092] It is desirable to mix the acidolysis nature low-molecular lysis inhibition compound which carries out a postscript with the above-mentioned photo-oxide generating agent and the resin which has an acidolysis nature machine. In this case, the content of this lysis inhibition compound is 10 – 20 % of the weight more preferably five to 30% of the weight three to 45% of the weight on the basis of the total weight (except for a solvent) of a constituent.

[0093] [III] -- alkali fusibility resin this invention used by this invention -- setting -- water -- it is insoluble and it is desirable to use meltable resin (henceforth alkali fusibility resin) for an alkali water solution. As alkali fusibility resin used for this invention For example, novolak resin, hydrogenation novolak resin, acetone-pyrogallol resin, o-polyhydroxy styrene, m-polyhydroxy styrene, p-polyhydroxy styrene, Hydrogenation polyhydroxy styrene, a halogen, or alkylation polyhydroxy styrene, A hydroxystyrene-N-permutation maleimide copolymer, o/p-, and a m/p-hydroxystyrene copolymer, the part to the hydroxyl group of polyhydroxy styrene -- O-alkylation object for example, 5–30–mol % O-methylation object and O-(1-methoxy) ethylation object -- O-(1-ethoxy) ethylation object, an O-2-tetrahydropyranyl ghost, O-acylation objects, such as O-(t-butoxycarbonyl) methylation object For example, (5 – 30–mol % o-acetylation object, O-(t-butoxy) carbonylation object), etc., Although a styrene maleic anhydride copolymer, a styrene-hydroxystyrene copolymer, an alpha-methyl-styrene-hydroxystyrene copolymer, carboxyl group content methacrylic system resin, and its derivative can be mentioned, it is not limited to these. especially desirable alkali fusibility resin -- a part of novolak resin and o-polyhydroxy styrene, m-polyhydroxy styrene, p-polyhydroxy styrene and these copolymer, alkylation polyhydroxy styrene, and polyhydroxy styrene -- they are O-alkylation or O-acylation object, a styrene-hydroxystyrene copolymer,

and an alpha-methyl-styrene-hydroxystyrene copolymer. This novolak resin is obtained by carrying out addition condensation to aldehydes under existence of an acid catalyst by using a predetermined monomer as a principal component.

[0094] As a predetermined monomer, a phenol, m-cresol, p-cresol, Cresol, such as o-cresol, 2, 5-xylenol, 3,5-xylenol, Xylenols, such as 3, 4-xylenol, 2, and 3-xylenol m-ethylphenol, p-ethylphenol, o-ethylphenol, Alkylphenols, such as p-t-butylphenol, p-octyl phenol, 2 and 3, and a 5-trimethyl phenol p-methoxy phenol, m-methoxy phenol, 3, 5-dimethoxy phenol, 2-methoxy-4-methyl phenol, an m-ethoxy phenol, a p-ethoxy phenol, An m-propoxy phenol, a p-propoxy phenol, an m-butoxy phenol, Bis-alkylphenols, such as alkoxy phenols, such as a p-butoxy phenol, and a 2-methyl-4-isopropyl phenol independent in hydroxy aroma compounds, such as m-chlorophenol, p-chlorophenol, o-chlorophenol, a dihydroxy biphenyl, bisphenol A, phenylphenol, resorcinol, and a naphthol, -- or, although two or more kinds can use it, mixing It is not limited to these.

[0095] As aldehydes, for example Formaldehyde, a paraformaldehyde, An acetaldehyde, propionaldehyde, a benzaldehyde, phenylacetaldehyde, alpha-phenylpropyl aldehyde, beta-phenylpropyl aldehyde, Ortho hydroxybenzaldehyde, an m-hydroxy benzaldehyde, A p-hydroxy benzaldehyde, o-chlorobenzaldehyde, m-chlorobenzaldehyde, p-chlorobenzaldehyde, o-nitro benzaldehyde, m-nitro benzaldehyde, p-nitro benzaldehyde, o-methyl benzaldehyde, m-methyl benzaldehyde, Although p-methyl benzaldehyde, p-ethyl benzaldehyde, a p-n-butyl benzaldehyde, a furfural, chloroacetaldehyde, and these acetal objects, for example, a chloroacetaldehyde diethyl acetal etc., can be used In these, it is desirable to use formaldehyde. These aldehydes are independent, or they are combined two or more kinds and used. As an acid catalyst, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a formic acid, an acetic acid, oxalic acid, etc. can be used.

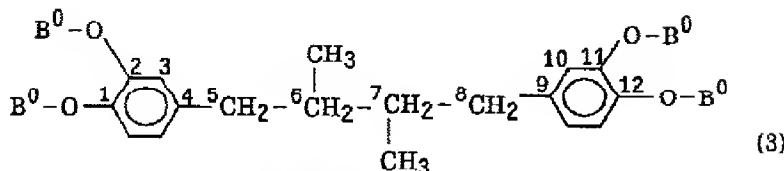
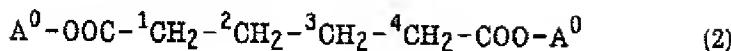
[0096] In this way, as for the weight average molecular weight of the obtained novolak resin, it is desirable that it is the range of 1,000-30,000. Less than by 1,000, if the film decrease after the development of an unexposed part is large and exceeds 30,000, a development rate will become small. The range especially of a suitable thing is 2,000-20,000. moreover, the weight average molecular weight of said polyhydroxy styrene other than novolak resin and its derivative, and a copolymer -- 2000 or more -- desirable -- 5000-200000 -- it is 10000-100000 more preferably. Moreover, from a viewpoint of raising the thermal resistance of the resist film, 25000 or more are desirable. Here, weight average molecular weight has the polystyrene reduced property of gel permeation chromatography, and is defined. Two or more kinds may

use these alkali fusibility resin in this invention, mixing. The amount of the alkali fusibility resin used is 60 – 90 % of the weight preferably 40 to 97% of the weight on the basis of the total weight (except for a solvent) of a photosensitive constituent.

[0097] [IV] In low-molecular acidolysis nature lysis inhibition compound this invention used for this invention, it is desirable to use a low-molecular acidolysis nature lysis inhibition compound. In the location which has at least two radicals which may be decomposed from an acid into the structure as an acidolysis nature lysis inhibition compound used for this invention, and the distance between these acidolysis nature machines left most, it is the compound which goes via at least eight joint atoms except an acidolysis nature machine. In this invention preferably an acidolysis nature lysis inhibition compound In the location which has at least two radicals which may be decomposed from an acid into the structure, and the distance between these acidolysis nature machines left most In the location from which it has at least ten pieces, the compound via which it goes at least 12 pieces still more preferably, or at least three acidolysis nature machines, and the distance between these acidolysis nature machines separated preferably at least 11 joint atoms except an acidolysis nature machine most They are at least nine pieces and the compound via which it goes at least 11 pieces still more preferably at least ten pieces preferably about the joint atom except an acidolysis nature machine. Moreover, the number of 50 desirable upper limits of the above-mentioned joint atom is 30 still more preferably. In this invention, when an acidolysis nature lysis inhibition compound has preferably three or more acidolysis nature machines [four or more], and when separated [beyond a fixed distance that has this acidolysis nature machine mutually] also in what has two acidolysis nature machines, the lysis inhibition nature to alkali fusibility resin improves remarkably. In addition, the distance between the acidolysis nature machines in this invention is shown by the course joint atomic number except an acidolysis nature machine. For example, in the case of the following compounds (1) and (2), the distance between acidolysis nature machines is four joint atoms respectively, and is 12 joint atoms with a compound (3).

[0098]

[Formula 34]



酸分解性基: $-\text{COO}-A^0$ 、 $-\text{O}-B^0$

[0099] Moreover, although the acidolysis nature lysis inhibition compound of this invention may have two or more acidolysis nature machines on the one benzene ring, it is a compound which consists of frames which have one acidolysis nature machine on the one benzene ring preferably. furthermore, the molecular weight of the acidolysis nature lysis inhibition compound of this invention -- 3,000 or less -- it is -- desirable -- 500-3,000 -- it is 1,000-2,500 still more preferably.

[0100] The radical 0 which may be decomposed with an acid in the desirable embodiment of this invention, i.e., $-\text{COO}-A$, and $-\text{O}-B^0$ As a radical containing a radical, they are $-R^0-\text{COO}-A^0$ or $-Ar-\text{O}-B^0$. The radical shown is mentioned. It is A^0 here. $-C$ (R01) (R02) (R03), $-\text{Si}$ (R01) (R02) (R03), or 06 $-C(R04)(R05)-O-R$ are shown. $B^0 A^0$ Or $-\text{CO}-\text{O}-A^0$ A radical is shown. Even if R01, R02, R03, R04, and R05 are the same respectively, difference of them may be carried out, a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an alkenyl radical, or an aryl group is shown, and R06 shows an alkyl group or an aryl group. However, at least two of R01-R03 are radicals other than a hydrogen atom, and two of R01-R03, and R04-R06 radicals may join together, and they may form a ring. R0 The aliphatic series or the aromatic hydrocarbon radical more than divalent [which may have the substituent] is shown, and $-Ar-$ shows the aromatic series radical more than divalent [which may have the substituent of a monocycle or many rings].

[0101] As an alkyl group here A methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl, The thing of 1-4 carbon numbers like sec-butyl and t-butyl is desirable. As a cycloalkyl radical, a cyclo propyl group, cyclo butyl, a cyclohexyl radical, The thing of 3-10 carbon numbers like an adamantyl radical is desirable. As an alkenyl radical A vinyl group, The thing of 2-4 carbon numbers like a propenyl radical, an allyl group, and

a butenyl group is desirable, and the thing of 6–14 carbon numbers like a phenyl group, a xylyl group, a toluyl radical, a KUMENIRU radical, a naphthyl group, and an anthracenyl group as an aryl group is desirable. moreover — as a substituent — a hydroxyl group and a halogen atom (a fluorine, chlorine, and a bromine —) iodine, a nitro group, a cyano group, the above-mentioned alkyl group, and methoxy group, ethoxy radical, hydroxy ethoxy radical, propoxy group, hydroxy propoxy group, and n-butoxy radical – iso — alkoxy groups, such as a butoxy radical, a sec-butoxy radical, and a t-butoxy radical, — Alkoxy carbonyl groups, such as a methoxycarbonyl group and an ethoxycarbonyl radical, Aralkyl radicals, such as benzyl, a phenethyl radical, and a cumyl radical, an aralkyloxy radical, Acyl groups, such as a formyl group, and an acetyl group, a butyryl radical, benzoyl, a SHIANAMIRU radical, a valeryl radical, Alkenyloxy radicals, such as acyloxy radicals, such as a butyryloxy radical, the above-mentioned alkenyl radical, and a vinyloxy radical, a propenyloxy radical, an allyloxy radical, a butenyl oxy-radical, Aryloxy carbonyl groups, such as aryloxy groups, such as the above-mentioned aryl group and a phenoxy group, and a benzyloxy radical, can be mentioned.

[0102] As a radical which may be decomposed with an acid, they are a silyl ether group, a cumyl ester group, an acetal radical, a tetrahydropyranyl ether group, an enol ether group, an enol ester group, the alkyl ether radical of the 3rd class, the alkyl ester group of the 3rd class, the alkyl carbonate radical of the 3rd class, etc. preferably. Furthermore, they are the 3rd class alkyl ester group, the 3rd class alkyl carbonate radical, a cumyl ester group, and a tetrahydropyranyl ether group preferably.

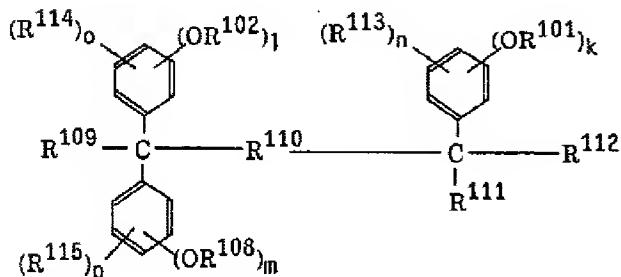
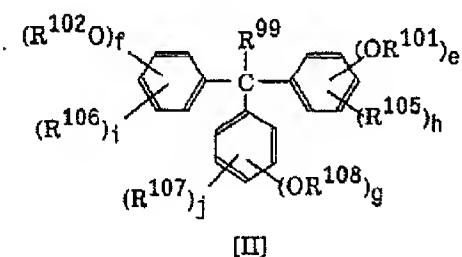
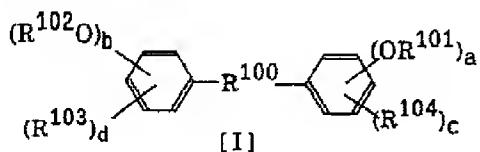
[0103] As an acidolysis nature lysis inhibition compound, preferably JP,1-289946,A, JP,1-289947,A, JP,2-2560,A, JP,3-128959,A, JP,3-158855,A, JP,3-179353,A, JP,3-191351,A, JP,3-200251,A, JP,3-200252,A, JP,3-200253,A, JP,3-200254,A, JP,3-200255,A, JP,3-259149,A, JP,3-279958,A, JP,3-279959,A, JP,4-1650,A, JP,4-1651,A, JP,4-11260,A, JP,4-12356,A, JP,4-12357,A, Japanese Patent Application No. No. 33229 [three to], Japanese Patent Application No. No. 230790 [three to], Japanese Patent Application No. No. 320438 [three to], Japanese Patent Application No. No. 25157 [four to], Japanese Patent Application No. No. 52732 [four to], Japanese Patent Application No. No. 103215 [four to], Japanese Patent Application No. No. 104542 [four to], The radical which showed above a part or all of a phenolic OH radical of a polyhydroxy compound that was indicated by descriptions, such as Japanese Patent Application No. No. 107885 [four to], Japanese Patent Application No. No. 107889 [four to], and 4-152195, – R0-COO-A0 Or B0 The compound which combined by the radical and was protected is contained.

[0104] Preferably Furthermore, JP,1-289946,A, JP,3-128959,A, JP,3-158855,A, JP,3-179353,A, JP,3-200251,A, JP,3-200252,A, JP,3-200255,A, JP,3-259149,A, JP,3-279958,A, JP,4-1650,A, JP,4-11260,A, JP,4-12356,A, JP,4-12357,A, Japanese Patent Application No. No. 25157 [four to], The thing using Japanese Patent Application No. No. 103215 [four to], Japanese Patent Application No. No. 104542 [four to], Japanese Patent Application No. No. 107885 [four to], Japanese Patent Application No. No. 107889 [four to], and the polyhydroxy compound indicated by the description of 4-152195 is mentioned.

[0105] More specifically, the compound expressed with a general formula [I] – [XVI] is mentioned.

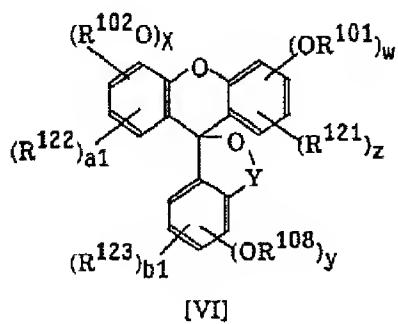
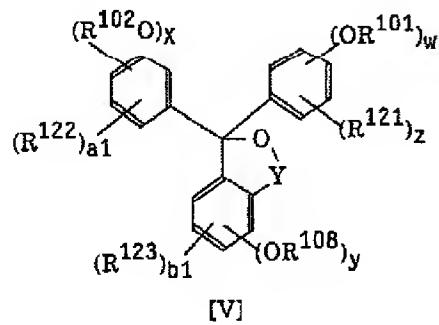
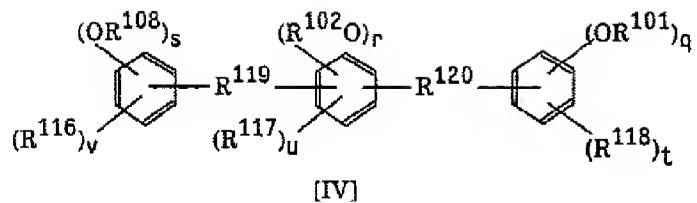
[0106]

[Formula 35]



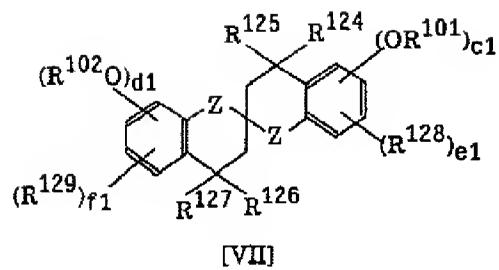
[0107]

[Formula 36]

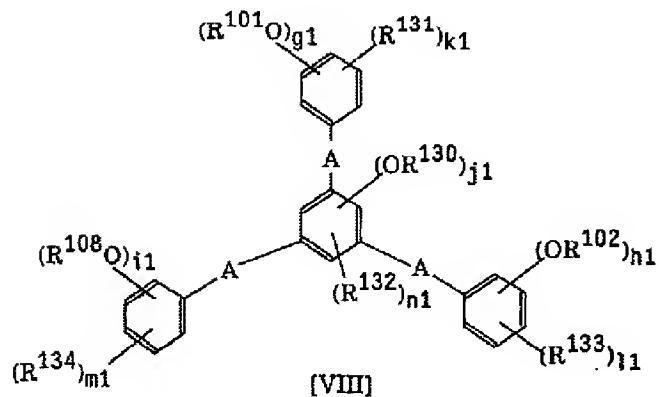


[0108]

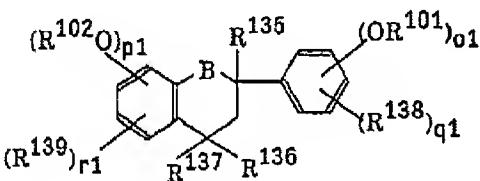
[Formula 37]



[VII]



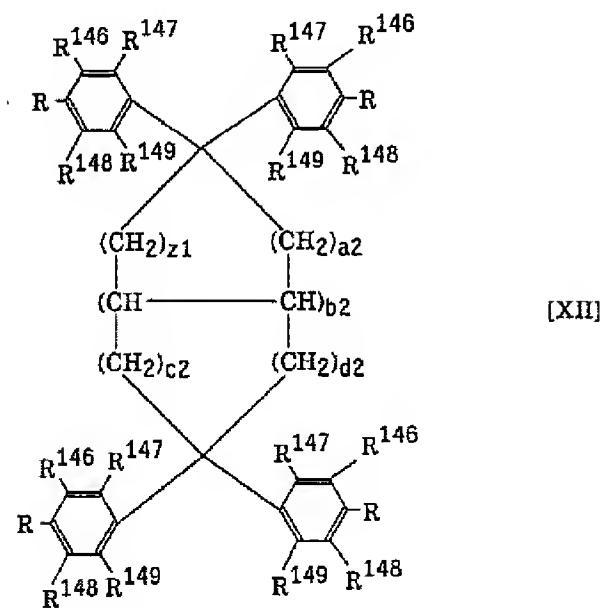
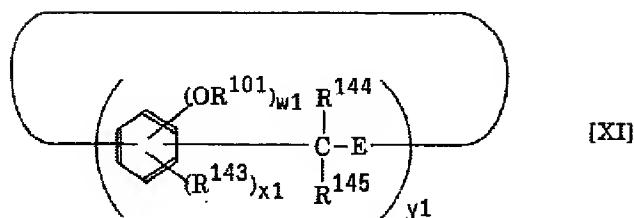
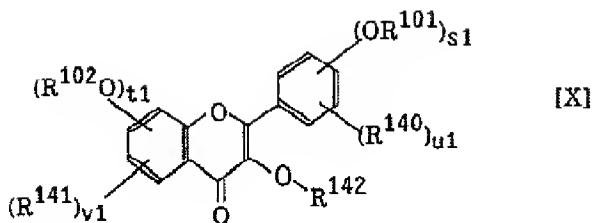
[VIII]



[IX]

[0109]

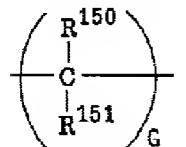
[Formula 38]



[0110] R101, R102, R108, R130 : You may differ, even if the same, and a hydrogen atom, $-R_0-COO-C$ (R01) (R02) (R03) or $-CO-O-C$ (R01) (R02) (R03), however the definition of R0, R01, R02, and R03 are the same as the above.

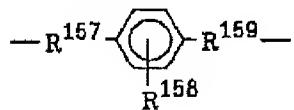
[0111] R100 : $-CO-$, $-COO-$, $-NHCONH-$, $-NHCOO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-SO_3-$, or [0112]

[Formula 39]



[0113] here -- G=2-6 however, the time of G= 2 -- R150 and R151 inside -- at least one side -- an alkyl group -- R150, R151 : You may differ, even if the same. A hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, - OH, -COOH, -CN, a halogen atom, and -R152-COOR153 Or -R154-OH, R152, R154 : An alkylene group, R153 : A hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, or an aralkyl radical, R99, R103 -R107, R109, and R111 -R118, R121 -R123, R128 -R129, and R131 -R134, R138 -R141 And R143 : It may be the same or you may differ. A hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy radical, an aryl group, an aryloxy group, an aralkyl radical, an aralkyloxy radical, a halogen atom, a nitro group, a carboxyl group, a cyano group, or -N (R155) (R156) (R155, R156:H, an alkyl group, or aryl group) R110 : Single bond, an alkylene group, or [0114]

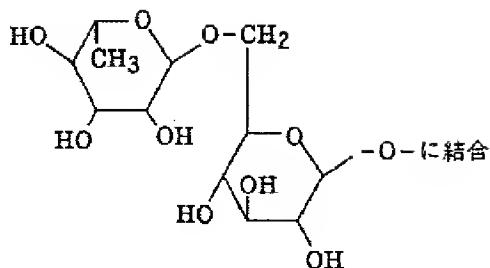
[Formula 40]



[0115] R157, R159 : It may be the same or you may differ. Single bond, an alkylene group, -O-, -S-, -CO-, or a carboxyl group, R158 : A hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy radical, an aryl group, a nitro group, a hydroxyl group, a cyano group, or a carboxyl group, However, a hydroxyl group may place and replace with an acidolysis nature machine (for example, a t-butoxy carbonylmethyl radical, a tetrahydropyranyl group, a 1-ethoxy-1-ethyl group, a 1-t-butoxy-1-ethyl group).

[0116] R119, R120 : It may be the same or you may differ. A methylene group, a low-grade alkylation methylene group, a halo methylene group, or a halo alkyl group, However, in this application, a low-grade alkyl group points out the alkyl group of carbon numbers 1-4. R124 -R127 : It may be the same or you may differ. A hydrogen atom or an alkyl group, R135 -R137 : It may be the same or you may differ. A hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, or an acyloxy radical, R142 : A hydrogen atom, -R0-COO-C (R01) (R02) (R03), -CO-O-C (R01) (R02) (R03), or [0117]

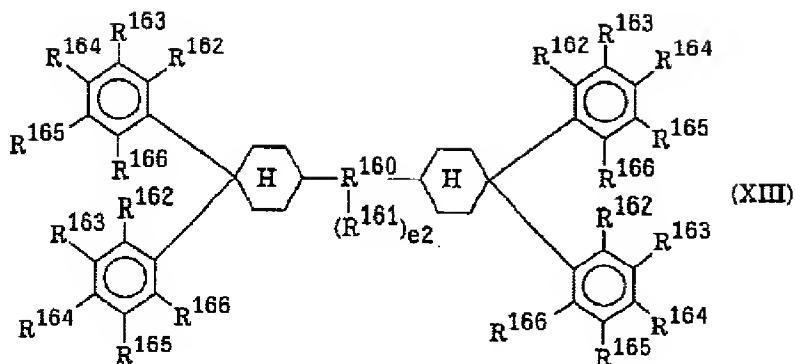
[Formula 41]



[0118] R144, R145 : It may be the same or you may differ. A hydrogen atom, low-grade alkyl group, and low-grade halo alkyl group or an aryl group, R146 –R149 : You may differ, even if the same. A hydrogen atom, a hydroxyl group, a halogen atom, a nitro group, a cyano group, a carbonyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an alkoxy carbonyl group, an aralkyl radical, an aralkyloxy radical, an acyl group, an acyloxy radical, an alkenyl radical, an alkenyloxy radical, an aryl group, an aryloxy group, Or an aryloxy carbonyl group, however the substituent of the four same notations each may not be the same radicals. Y: $-CO-$ or $-SO_2-$, Z, B : Single bond or $-O-$, A : A methylene group, a low-grade alkylation methylene group, a halo methylene group, or a halo alkyl group, E : At single bond or an oxy-methylene group, a–z, the time of a1–y1:plurality That the radical in () is the same or a–q which may differ, s, t, v, g1–i1, k1–m1, o1, q1, s1 and u1:0, or the integer of 1–5, r, u, wx, y, z, a1–f1, p1, r1, t1, v1–x1:0, or the integer of 1–4, j1, n1, z1, a2, b2, c2, d2:0, or the integer of 1–3, At least one of z1, a2, c2, and d2 1 or more, the integer of y1:3–8, (a+b), (e+f+g), (k+l+m), (q+r+s), (w+x+y), (c1+d1) ($g_1+h_1+i_1+j_1$) (o_1+p_1) $\geq (s_1+t_1)$ 2, $\leq (j_1+n_1)$ 3, (r+u), (w+z), (x+a1), (y+b1), (c1+e1), (d1+f1), In the case of (p_1+r_1) (t_1+v_1) $\leq (x_1+w_1)$ 4, however a general formula [V], (w+z), (x+a1) ≤ 5 and (a+c) (b+d) (e+h) (f+i) (g+j) (k+n) (l+o) (m+p) (q+t) (second+v) (g_1+k_1) (h_1+l_1) (i_1+m_1) (o_1+q_1) $\leq (s_1+u_1)$ 5 are expressed.

[0119]

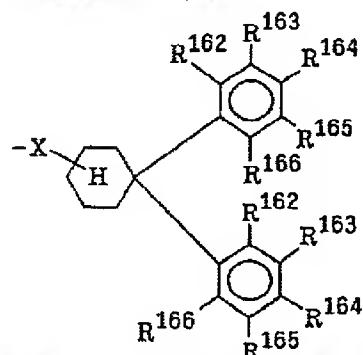
[Formula 42]



ここで、

R^{160} : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$ もしくは $-S=O$

R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは



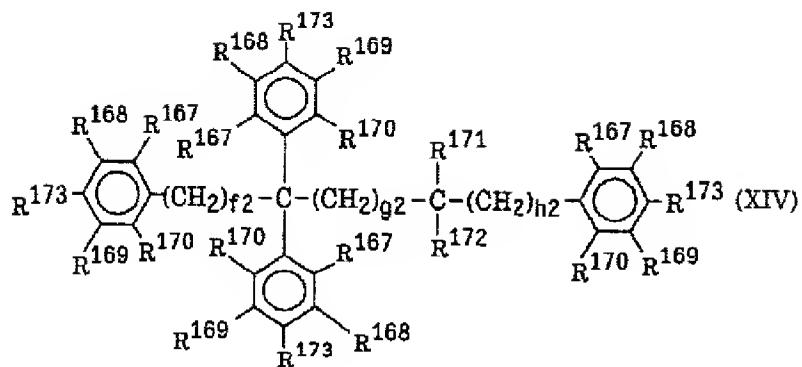
$R^{162} \sim R^{166}$: 同一でも異なっていても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い。

X : 2価の有機基、

e2 : 0もしくは1、を表わす。

[0120]

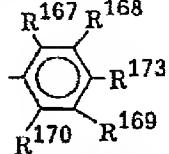
[Formula 43]



ここで、

$R^{167} \sim R^{170}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い。

R^{171}, R^{172} : 水素原子、アルキル基もしくは



R^{173} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である。

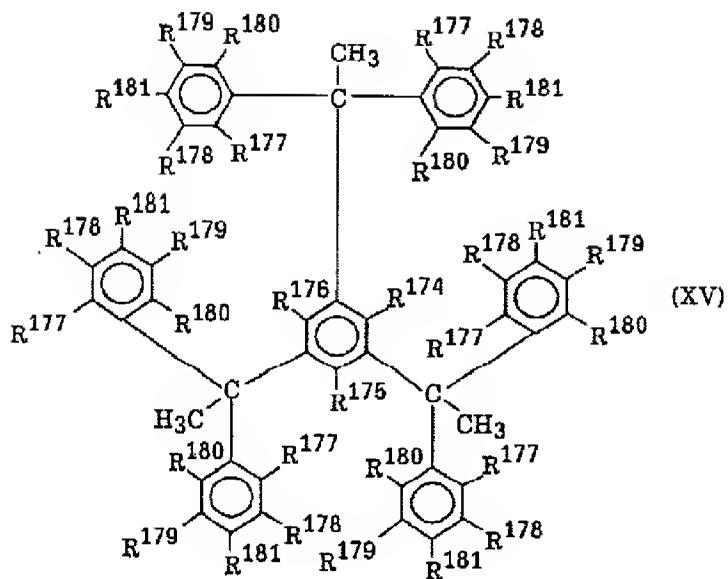
f2, h2 : 0もしくは1、

g2 : 0もしくは1~4の整数、

を表す。

[0121]

[Formula 44]



ここで、

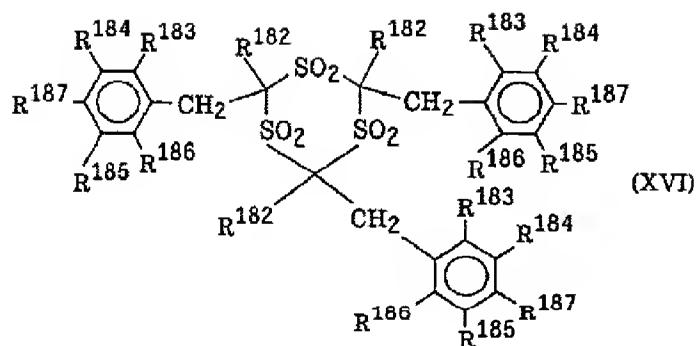
$R^{174} \sim R^{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{181} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

を表す。

[0122]

[Formula 45]



ここで、

R^{182} : 水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなく
ても良い、

$R^{183} \sim R^{186}$: 水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル
基、もしくはアルコキシ基、但し、各3個の同
一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

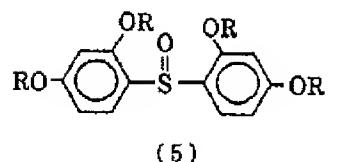
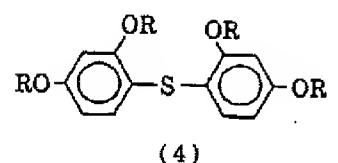
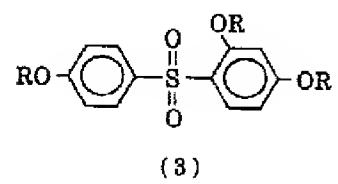
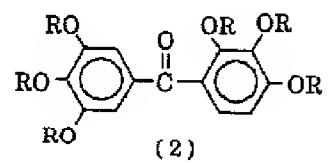
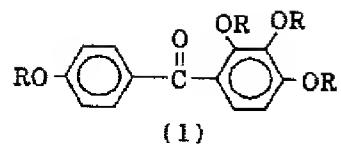
R^{187} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基も
しくは、 $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その
他は水酸基である、

を表す。

[0123] The example of a desirable compound frame is shown below.

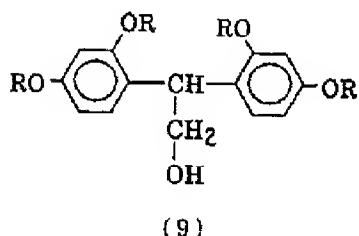
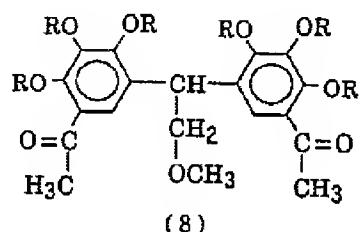
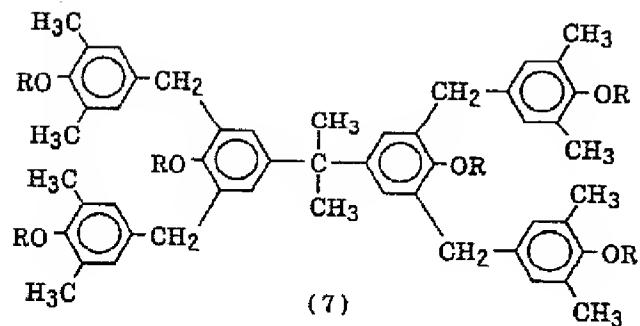
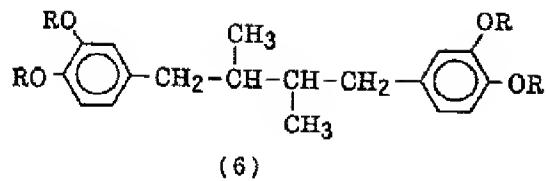
[0124]

[Formula 46]



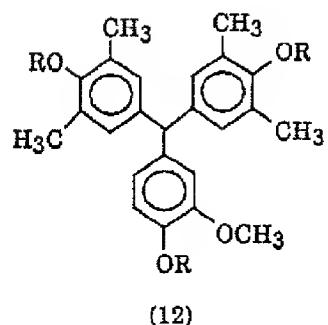
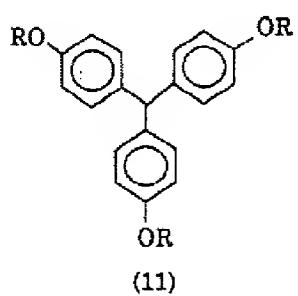
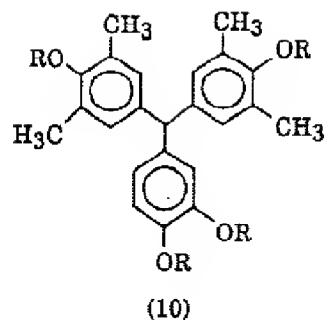
[0125]

[Formula 47]



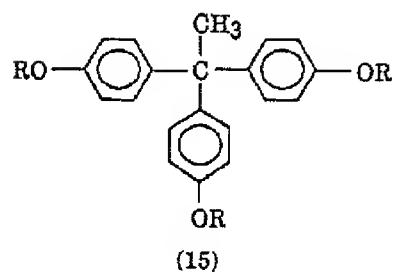
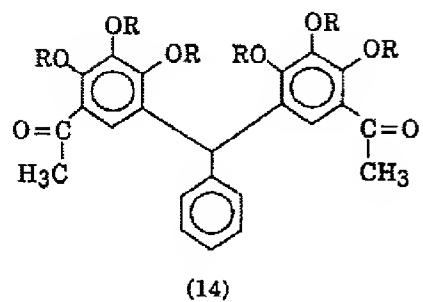
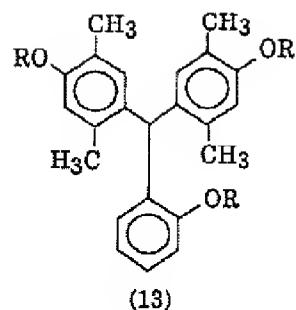
[0126]

[Formula 48]



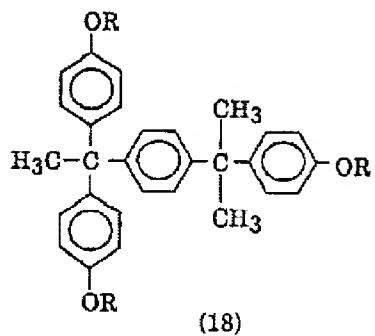
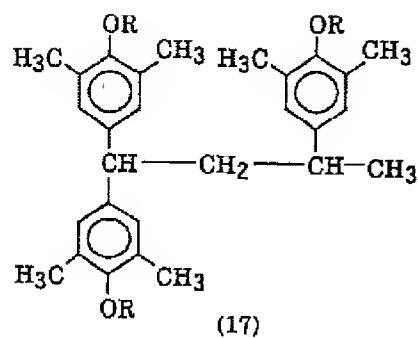
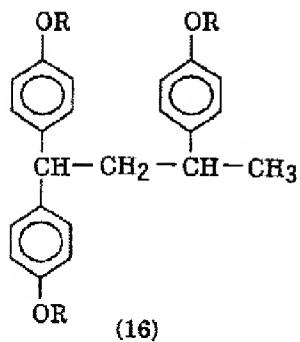
[0127]

[Formula 49]



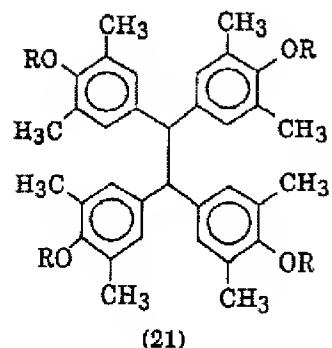
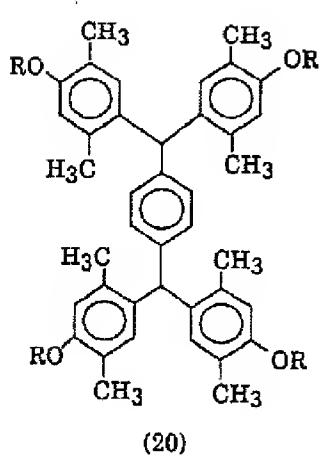
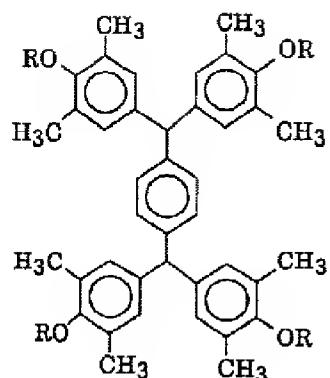
[0128]

[Formula 50]



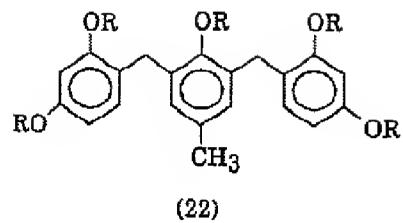
[0129]

[Formula 51]

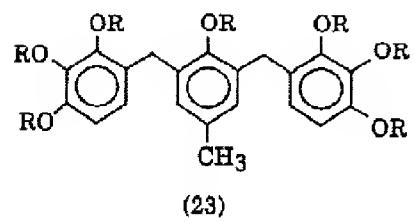


[0130]

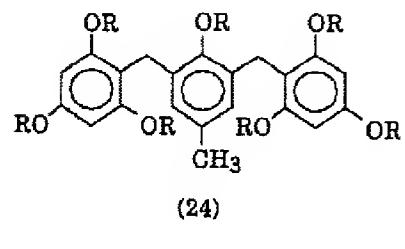
[Formula 52]



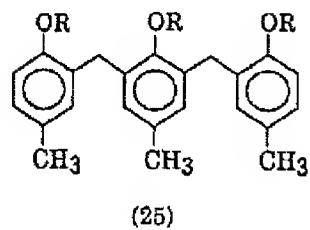
(22)



(23)



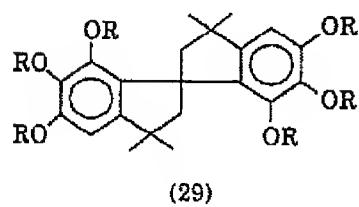
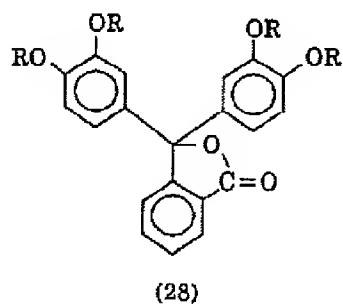
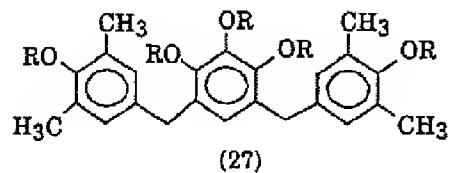
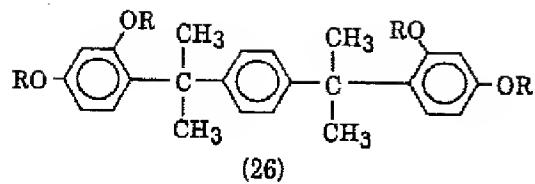
(24)



(25)

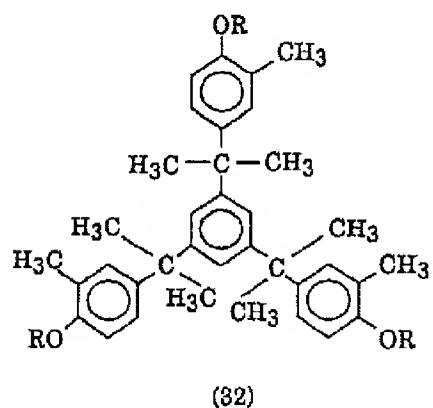
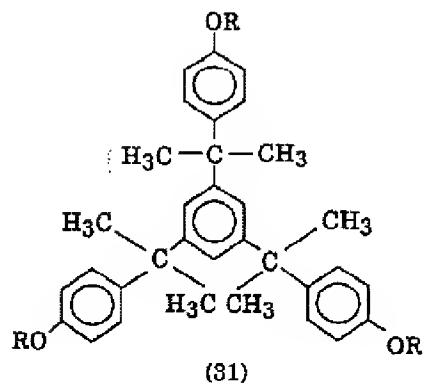
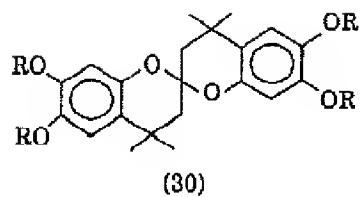
[0131]

[Formula 53]



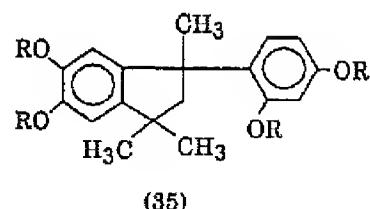
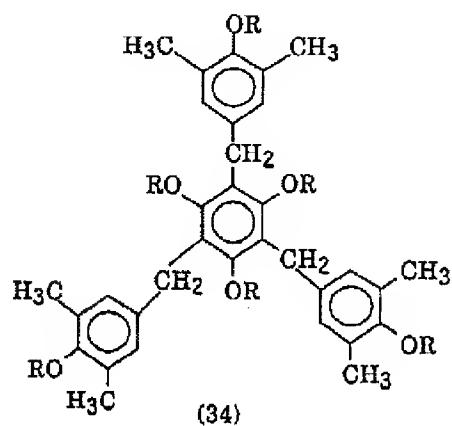
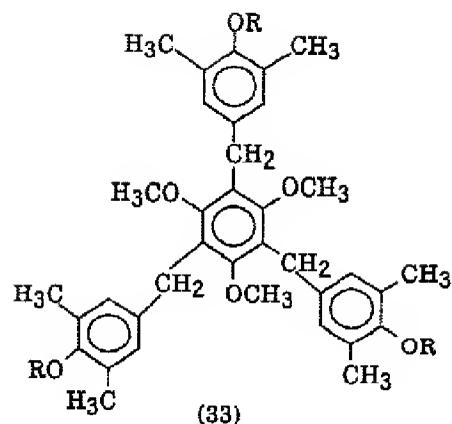
[0132]

[Formula 54]



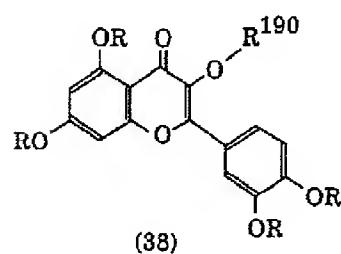
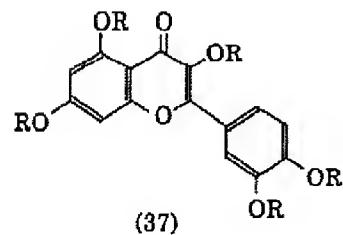
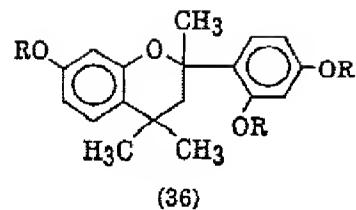
[0133]

[Formula 55]

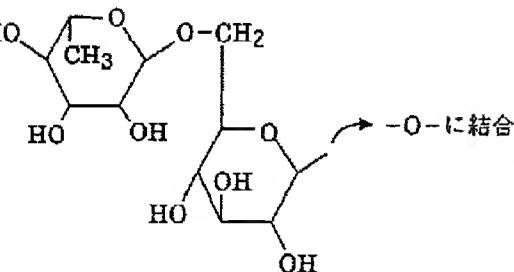


[0134]

[Formula 56]

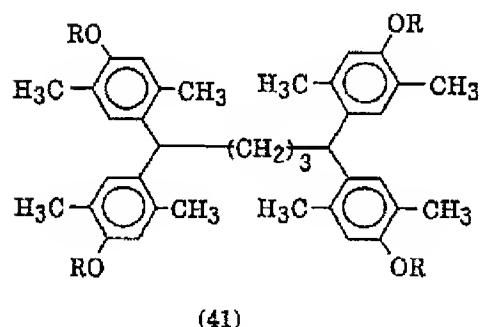
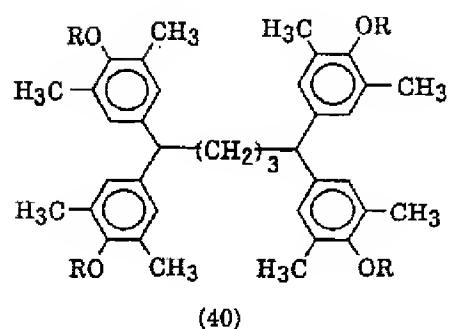
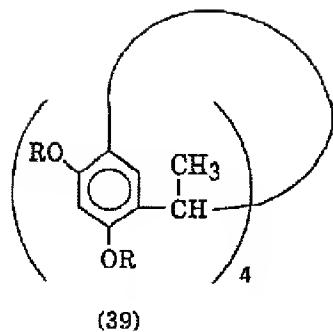


但し、R¹⁹⁰:



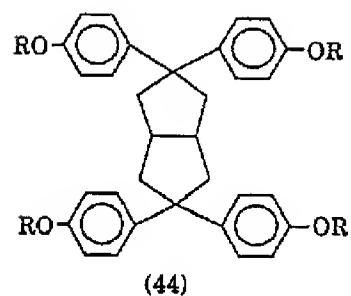
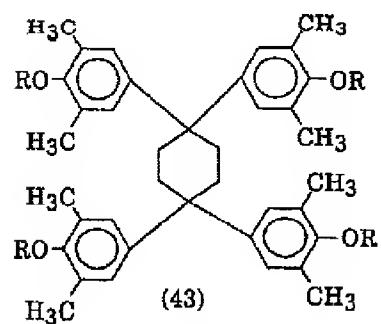
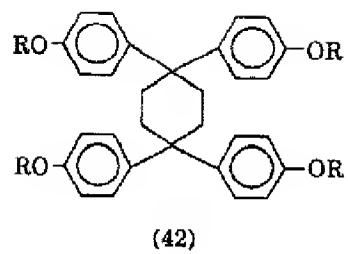
[0135]

[Formula 57]



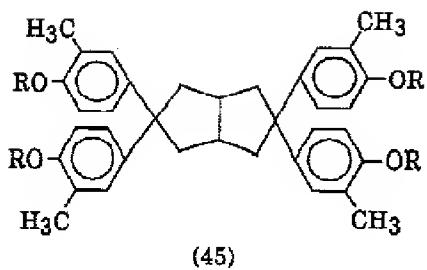
[0136]

[Formula 58]

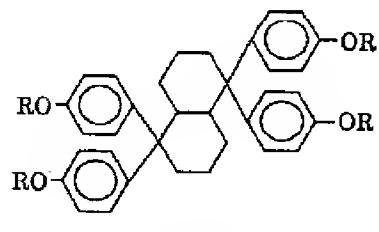


[0137]

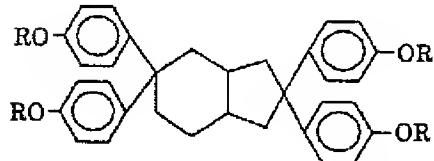
[Formula 59]



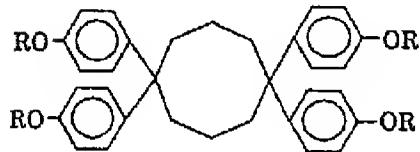
(45)



(46)



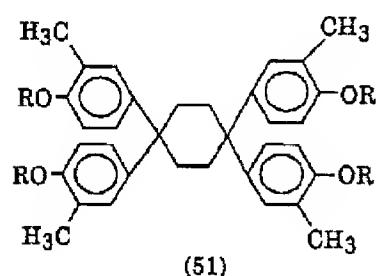
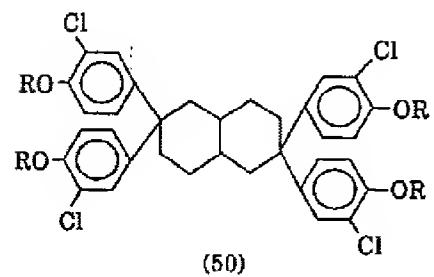
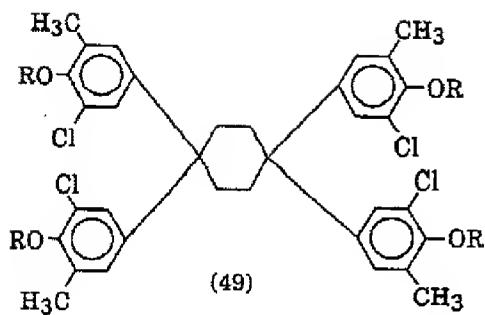
(47)



(48)

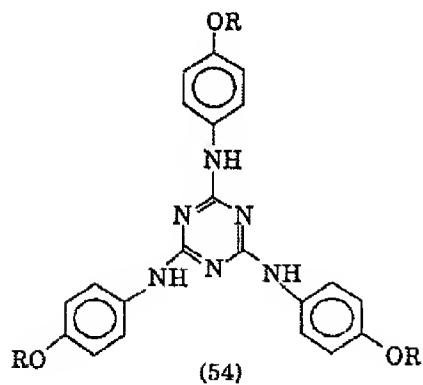
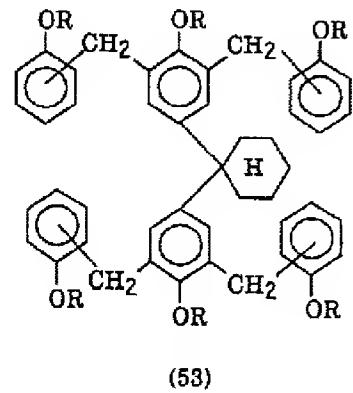
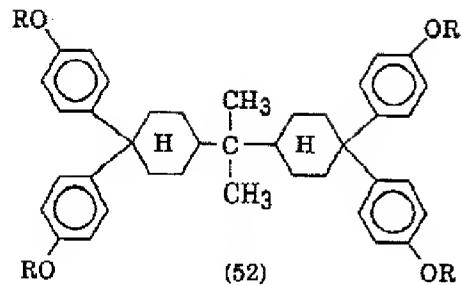
[0138]

[Formula 60]



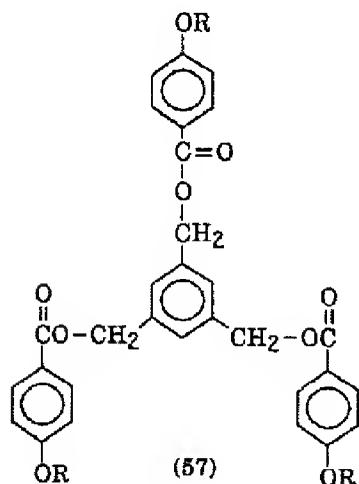
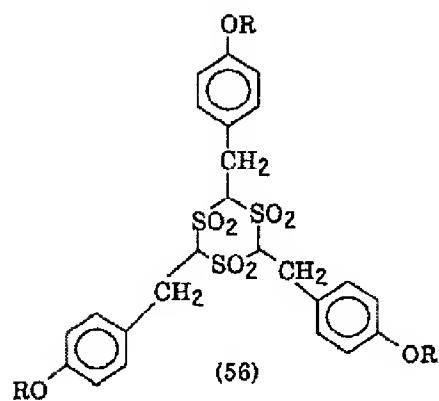
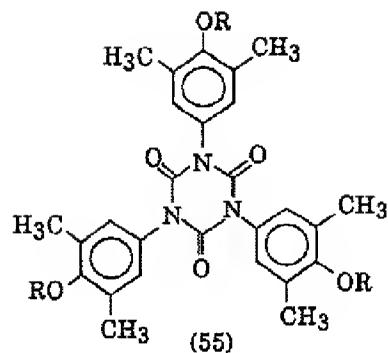
[0139]

[Formula 61]



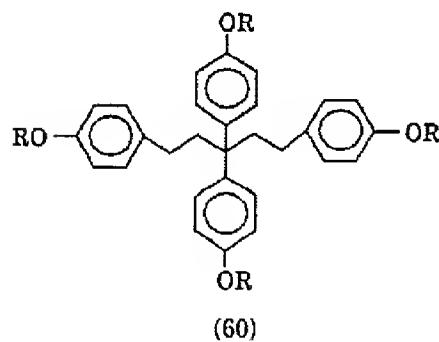
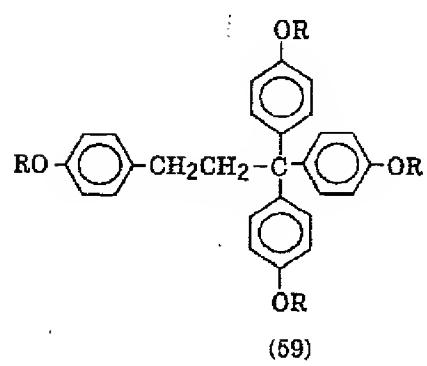
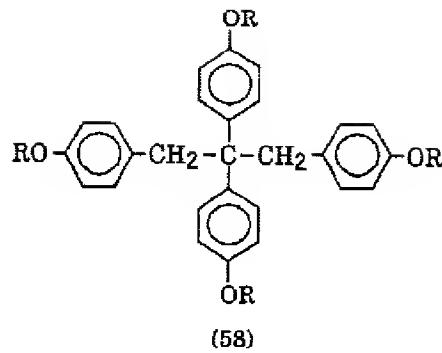
[0140]

[Formula 62]



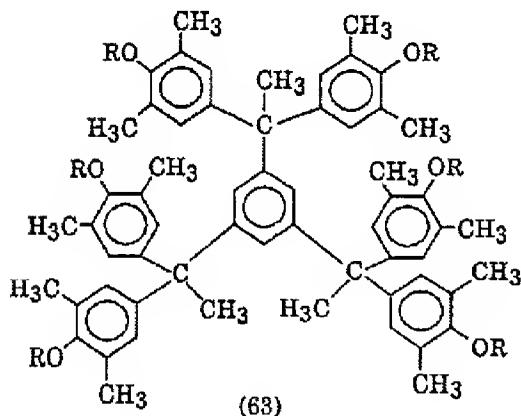
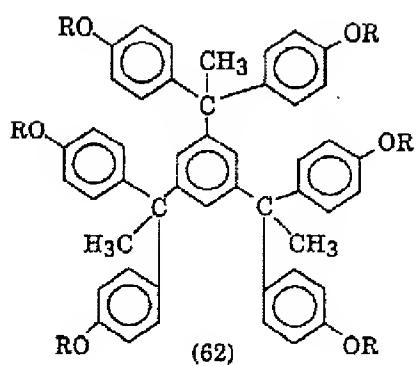
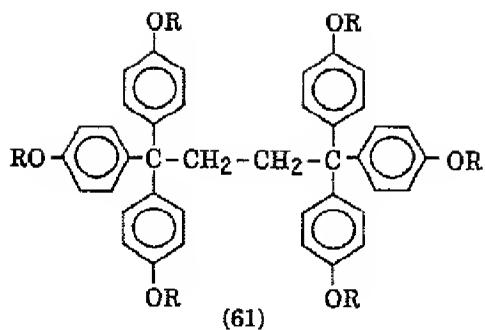
[0141]

[Formula 63]



[0142]

[Formula 64]



[0143] R in compound (1) – (63) is a hydrogen atom and [0144].

[Formula 65]

—CH₂—COO—C(CH₃)₂C₆H₅ , —CH₂—COO—C₄H₉^t ,

—COO—C₄H₉^t ,

[0145] *****. However, three pieces may be radicals other than a hydrogen atom by at least two pieces or structure, and each substituent R may not be the same radical.

[0146] In this invention, when combining with an acid generating compound and alkali

fusibility resin, the addition of the above-mentioned lysis inhibition compound is 3 – 50 % of the weight on the basis of the total weight (except for a solvent) of a photosensitive constituent, and is 10 – 35% of the weight of the range more preferably five to 40% of the weight.

[0147] [V] The photosensitive constituent of component this invention of others which are used for this invention can be made to contain the compound which has two or more phenolic OH radicals which promote the solubility over a color, a pigment, a plasticizer, a surfactant, a photosensitizer, an organic base nature compound, and a developer further if needed.

[0148] The compound which has two or more phenolic OH radicals which can be used by this invention is a with a molecular weight of 1000 or less phenolic compound preferably. Moreover, although it is required in a molecule to have at least two phenolic hydroxyl groups, if this exceeds 10, the amelioration effectiveness of development latitude will be lost. Moreover, the ratio of a phenolic hydroxyl group and a ring has a large thickness dependency at less than 0.5, and there is an inclination for development latitude to become narrow. It becomes difficult and is not desirable for the stability of this constituent to deteriorate, if this ratio exceeds 1.4, and to acquire high resolution and a good thickness dependency.

[0149] The desirable addition of this phenolic compound is 2 – 50 % of the weight to resin, and is 5 – 30 % of the weight still more preferably. The new fault that development residue gets worse and a pattern deforms in the addition exceeding 50 % of the weight at the time of development generates and is not desirable.

[0150] Such a with a molecular weight of 1000 or less phenolic compound can refer to an approach given in JP,4-122938,A, JP,2-28531,A, United States patent 4916210th, and the Europe patent 219294th grade, and can compound it easily in this contractor. Although the example of a phenolic compound is shown below, the compound which can be used by this invention is not limited to these.

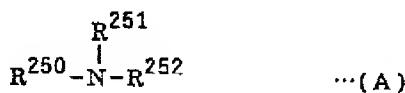
[0151] Resorcinol, phloroglucine, 2 and 3, 4-trihydroxy benzophenone, A 2, 3, 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone, 2, 3 and 4, 3', 4', and 5'-hexa hydroxy benzophenone, Acetone-pyrogallol condensation resin, FURORO glucoside, 2 and 4, 2', and 4'-biphenyl tetrol, 4,4'-thiobis (1, 3-dihydroxy) benzene, 2, 2', 4, and 4'-tetra-hydroxy diphenyl ether, 2, 2', 4, and 4'-tetra-hydroxy diphenyl sulfoxide, 2, 2', 4, and 4'-tetra-hydroxy diphenyl sulfone, tris (4-hydroxyphenyl) methane, 1 and 1-bis(4-hydroxyphenyl) cyclohexane, 4, and 4-(alpha-methyl benzylidene) bisphenol, alpha, alpha', alpha"-tris (4-hydroxyphenyl) – 1, 3, 5-triisopropyl benzene, alpha, alpha', alpha"-tris (4-hydroxyphenyl)-1-ethyl-4-isopropylbenzene, 1, 2, and 2-tris

(hydroxyphenyl) propane, 1 and 1, 2-tris (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) propane, 2, 2, 5, and 5-tetrakis (4-hydroxyphenyl) hexane, 1, 2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane, 1 and 1, 3-tris (hydroxyphenyl) butane, a Para [alpha, alpha, alpha', and alpha'-tetrakis (4-hydroxyphenyl)]-xylene, etc. can be mentioned.

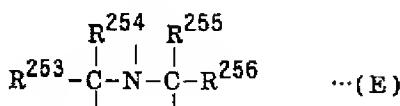
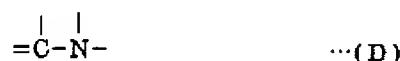
[0152] The desirable organic base nature compound which can be used by this invention is a compound with basicity stronger than a phenol. A nitrogen-containing basicity compound is desirable especially. As desirable chemical environment, the structure of following type (A) – (E) can be mentioned.

[0153]

[Formula 66]



ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹およびR²⁵²は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基または炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここでR²⁵¹とR²⁵²は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵およびR²⁵⁶は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す)

[0154] Furthermore, a desirable compound is a nitrogen-containing basicity compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a monad, and is a compound which has especially a compound or alkylamino radical including both ring structures containing the amino group and nitrogen atom which are not permuted [a permutation or] preferably. As a desirable example, the aminopyridine which is not permuted [the guanidine which is not permuted / a permutation or / a

permutation, or], The amino pyrrolidine which is not permuted [the amino alkyl pyridine which is not permuted / a permutation or / a permutation, or], The pyrazole which is not permuted [in DAZORU which is not permuted / a permutation or /, a permutation or], The pyrimidine which is not permuted [the pyrazine which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or], The amino alkyl morpholine which is not permuted [the amino morpholine which is not permuted / the piperazine which is not permuted / the pyrazoline which is not permuted / the imidazoline which is not permuted / the pyrazoline which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or /] is mentioned. Desirable substituents are the amino group, an amino alkyl group, an alkylamino radical, an amino aryl group, an arylamino radical, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy radical, an aryl group, an aryloxy group, a nitro group, a hydroxyl group, and a cyano group. As a desirable compound, especially Guanidine, 1, and 1-dimethyl guanidine, 1, 1, 3, 3, – tetramethyl guanidine, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylamino pyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-diethylamino pyridine, 2-(aminomethyl) pyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine, 2-amino-5-methylpyridine, 2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethyl pyridine, 4-aminoethyl pyridine, 3-amino pyrrolidine, A piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N-(2-aminoethyl) piperidine, 4-amino - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-piperidino piperidine, A 2-imino piperidine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine, a pyrazole, 3-amino-5-methyl pyrazole, 5 - Amino-3-methyl-1-p-tolyl pyrazole, Pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methyl pyrazine, a pyrimidine, Although 2, 4-diamino pyrimidine, 4, 6-dihydroxy pyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, N-amino morpholine, N-(2-aminoethyl) morpholine, etc. are mentioned, it is not limited to this.

[0155] These nitrogen-containing basicity compounds are independent, or are used together two or more sorts. the amount of the nitrogen-containing basicity compound used -- the photopolymer constituent (except for solvent) 100 weight section -- receiving -- usually -- 0.001 – 10 weight section -- it is 0.01 – 5 weight section preferably. The effectiveness of this invention is not acquired under in the 0.001 weight section. On the other hand, when 10 weight sections are exceeded, there is an inclination for the development nature of lowering of sensibility or a non-exposed area to get worse.

[0156] There are fat dye and basic dye as a suitable color. Specifically, oil yellow #101, oil yellow #103, oil pink #312, the oil green BG, oil blue BOS, oil blue #603, oil black BY, oil black BS, oil black T-505 (above the ORIENT chemical-industry incorporated

company make), a crystal violet (CI42555), Methyl Violet (CI42535), rhodamine B (CI45170B), Malachite Green (CI42000), a methylene blue (CI52015), etc. can be mentioned.

[0157] Furthermore, a spectral sensitization agent which is listed below can be added and sensibility can be given to i or g line for the photosensitive constituent of this invention by making a long wavelength field carry out sensitization from far-ultraviolet [in which the photo-oxide generating agent to be used does not have absorption]. As a suitable spectral sensitization agent, specifically Benzophenone, p, and p'-tetramethyldiaminobenzophenone, A p and p'-tetraethyl ethylamino benzophenone, 2-chloro thioxan ton, An anthrone, a 9-ethoxy anthracene, an anthracene, a pyrene, perylene, Phenothiazin, benzyl, an acridine orange, a benzoflavin, setoflavine T, 9, 10-diphenyl anthracene, and 9-full -- me -- non An acetophenone, a phenanthrene, 2-nitro fluorene, 5-nitroacenaphthene, A benzoquinone, a 2-chloro-4-nitroaniline, N-acetyl-para nitroaniline, Para nitroaniline, an N-acetyl-4-nitro-1-naphthylamine, PIKURAMIDO, anthraquinone, 2-ethyl anthraquinone, 2-tert-butyl anthraquinone 1, 2-bends Anthraquinone, Although it is a 3-methyl -1, 3-diaza -1, 9-bends anthrone, dibenzal acetone, 1,2-naphthoquinone, 3, and 3'-carbonyl-screw (5, 7-dimethoxy carbonyl coumarin), coronene, etc., it is not limited to these. Moreover, these spectral sensitization agents are usable also as an extinction agent of the far-ultraviolet light of the light source. In this case, an extinction agent reduces the reflected light from a substrate, is lessening effect of the multiple echo in the resist film, and discovers the effectiveness of standing wave amelioration.

[0158] The photosensitive constituent of this invention is melted to the solvent which dissolves each above-mentioned component, and is applied on a base material. As a solvent used here, ethylene dichloride, a cyclohexanone, Cyclopentanone, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, a methyl ethyl ketone, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol monomethyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Toluene, ethyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, ethoxy ethyl propionate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, pyruvic-acid propyl, N.N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc. are desirable, and independent in these solvents -- or it is mixed and used.

[0159] A surfactant can also be added to the above-mentioned solvent. Specifically The polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearylether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as the polyoxyethylene cetyl ether and the polyoxyethylene oleyl ether

Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as the polyoxyethylene octyl phenol ether and the polyoxyethylene nonyl phenol ether Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymers Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid esters, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, Polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, The Nonion system surfactants, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylene sorbitan tristearate, EFUTOPPU EF301, EF303, and EF352 (Made in formation [New Akita]), Megger fucks F171 and F173 (Dainippon Ink make) Fluorad FC430 and FC431 (Sumitomo 3M make), Fluorochemical surfactants, such as the Asahi guard AG710, Sir chlorofluocarbon S-382, and SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (Asahi Glass Co., Ltd. make), Organosiloxane polymer KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), an acrylic-acid system or methacrylic-acid system (**) polymerization poly flow No.75, No.95 (product made from Kyoeisha Fats-and-oils Chemical industry), etc. can be mentioned. The loadings of these surfactants are usually below 1 weight section preferably below 2 weight sections per solid content 100 weight section in the constituent of this invention. You may add independently and these surfactants can also be added in some combination.

[0160] The above-mentioned photosensitive constituent can be exposed through a predetermined mask after spreading by the suitable methods of application, such as a spinner and a coating machine, on a substrate (example: silicon / diacid-ized silicon coat) which is used for manufacture of a precision integrated circuit device, and a good resist pattern can be obtained by developing negatives by performing BEKU.

[0161] As a developer of the photosensitive constituent of this invention, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, Inorganic alkali, such as a sodium carbonate, a sodium silicate, a meta-sodium silicate, and aqueous ammonia Primary amines, such as ethylamine and n propylamine, diethylamine, Tertiary amines, such as secondary amines, such as G n butylamine, triethylamine, and methyl diethylamine Alcoholic amines, such as dimethylethanamine and triethanolamine, Alkaline water solutions, such as annular amines, such as quarternary ammonium salt, such as tetramethylammonium hydroxide and tetraethylammonium hydroxide, a pyrrole, and PIHERIJIN, can be used. Furthermore, alcohols and a surfactant can also be used for the alkaline above-mentioned water solution, carrying out suitable amount addition.

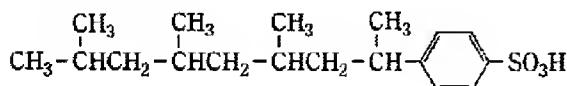
[0162]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, thereby, the content of this invention is not limited.

[Synthetic example 1] 20.9g (0.015 mols) of 45% water solutions of a 4 and 4'-bis(diphenyl SURUHONIO) diphenyl sulfide Cl salt was dissolved in 200ml of ion exchange water. 400ml solution of ion exchange water of 10.5g (0.030 mols) of Na salt of hard mold (branch-type) dodecylbenzenesulfonic acid of the following structure was added under stirring at the room temperature in this solution. The depositing ** tone solid-state was separated in decant, and it rinsed in ion-exchange-water 1L. The obtained ** tone solid-state is dissolved in acetone 100ml, it supplied to 500ml of ion exchange water under stirring, and re-crystallization was carried out to it. As a result of drying a sludge at 50 degrees C under a vacuum, 15.9g of vitrified solid-states was obtained. By NMR measurement, it checked that this solid-state was the compound (I-4) of this invention.

[0163]

[Formula 67]



[0164] [Synthetic example 2] Using 9.3g (0.030 mols) of branch-type octyloxy benzenesulfonic acid Na salt instead of 10.5g of dodecylbenzenesulfonic acid Na salt of the synthetic example 1 (0.030 mols), others obtained 13.6g of vitrified solid-states like the synthetic example 1. By NMR measurement, it checked that this solid-state was the compound (I-8) of this invention.

[0165] [Synthetic example 3] Using 25.7g (0.030 mols) of 40% water solutions of dibutyl naphthalene sulfonic-acid Na salt instead of 10.5g of dodecylbenzenesulfonic acid Na salt of the synthetic example 1 (0.030 mols), others obtained 15.2g of vitrified solid-states like the synthetic example 1. By NMR measurement, it checked that this solid-state was the compound (I-15) of this invention. Hereafter, the compound shown by the general formula (I) of this invention to be used was compounded like the above.

[0166] Synthetic example (4) 33.2g of 45% water solutions of synthetic triphenylsulfonium Cl salts of a compound [III-1] was diluted with distilled water 300mL, and the water solution subsequently made to dissolve 17.4g (software mold) of commercial sodium dodecyl benzenesulfonate in distilled water 300mL was dropped over 1 hour. Since white precipitate of a ** tone was obtained, after rinsing this with distilled water and making it dissolve in a methanol further, crystallization was carried out to distilled water. Reduced pressure drying of the obtained solid-state was carried out at 50 degrees C, and specified substance [III-1]30g which is a white solid-state

was obtained.

[0167] Synthetic example (5) Triisopropyl benzene sulfonyl chloride 15.1g of marketing and isopropyl alcohol 250mL were added to the reaction container equipped with the synthetic agitator of a compound [III-9], a condensator, a thermometer, and dropping equipment, and it considered as homogeneity. The water solution which melted 4g of sodium hydroxides to distilled water 250mL was dropped at this homogeneity solution over 30 minutes. Heating churning of this was carried out at 100 degrees C for 5 hours. Reduced pressure distilling off of the solvent was carried out from the obtained solution, and distilled water 300mL was added again. The water solution which diluted 33.2g of 45% water solutions of triphenylsulfonium Cl salts with distilled water 300mL was dropped at the hydrolysis water solution of the obtained triisopropyl benzene sulfonyl chloride over 30 minutes. Since white precipitate of a ** tone was obtained, after rinsing this with distilled water and making it dissolve in a methanol further, crystallization was carried out to distilled water. Reduced pressure drying of the obtained solid-state was carried out at 50 degrees C, and specified substance [III-9]32g which is a white solid-state was obtained.

[0168] Synthetic example (6) 33.2g of 45% water solutions of synthetic triphenylsulfonium Cl salts of a compound [III-26] was diluted with distilled water 300mL, and the water solution subsequently made to dissolve 4-carboxy benzenesulfonic acid sodium undeca ester 18.9g of marketing in distilled water 300mL was dropped over 1 hour. Since white precipitate of a ** tone was obtained, after rinsing this with distilled water and making it dissolve in a methanol further, crystallization was carried out to distilled water. Reduced pressure drying of the obtained solid-state was carried out at 50 degrees C, and specified substance [III-26] 33g which is a white solid-state was obtained.

[0169] Synthetic example (7) The diphenyliodonium salt was used instead of the triphenylsulfonium Cl salt of the example of synthetic composition (4) of a compound [IV-2], and also the compound [IV-2] was compounded by the same actuation.

[0170] Synthetic example (8) 5g of N-hydroxy phthalic imides, p-toluene sulfonyl chloride 5.8g, and acetone 100mL were taught to 4 opening flask furnished with the synthetic reflux cooling pipe of a compound [II-1], a thermometer, dropping equipment, and an agitator, triethylamine 3.26g was dropped at churning and there over 30 minutes, and it agitated at the room temperature as it is for 1 hour. Crystallization of the obtained reaction mixed liquor is carried out to distilled water, and the fine particles which deposited are separated. Compound [II-1] which is the specified substance 9.6g was obtained.

[0171] Synthetic example (9) N-hydroxy amine (hydrochloride) 28.4g and distilled water 100mL were taught to 4 opening flask furnished with the synthetic reflux cooling pipe of a compound [II-15], a thermometer, dropping equipment, and an agitator, and the water solution made to dissolve 15.8g of sodium hydroxides in distilled water 50mL was dropped over 20 minutes. After adding 50g of methylation maleic anhydrides after dropping termination and agitating at a room temperature for 3 hours, heating churning was carried out on reflux conditions for further 3 hours. Ethyl acetate extracted, after adding the hydrochloric-acid water solution after reaction termination and making it further saturated with a sodium chloride. Concentration and the rough crystal of the N-hydroxy imide object of a methylation maleic anhydride were obtained for the obtained ethyl-acetate solution. This was recrystallized with toluene and 32g of crystals of the N-hydroxy imide object of a methylation maleic anhydride was obtained. Next, 5g of N-hydroxy imide objects of the methylation maleic anhydride obtained in the top, p-methoxybenzene sulfonyl chloride 7.3g, and acetone 100mL were taught to the same equipment, triethylamine 3.76g was dropped at churning and there over 30 minutes, and it agitated at the room temperature as it is for 1 hour. Crystallization of the obtained reaction mixed liquor is carried out to distilled water, and the fine particles which deposited are separated. Compound [II-15] which is the specified substance 10.2g was obtained.

[0172] Synthetic example (10) The compound [II-16] which 2-mesitylene sulfonyl chloride was used instead of p-methoxybenzene sulfonyl chloride of the example of synthetic composition (9) of a compound [II-16], and also is the specified substance in the same actuation was compounded.

[0173] [Synthetic example -1 of a lysis inhibition agent compound]
 1-[alpha-methyl-alpha-(4'-hydroxyphenyl) ethyl]-4-[alpha' and alpha'-bis(4''-hydroxyphenyl) ethyl] benzene 42.4g (0.10 mols) was dissolved in 300ml of N,N-dimethylacetamide, and 49.5g [of potassium carbonate] (0.35 mols) and bromoacetic acid cumyl ester 84.8g (0.33 mols) was added to this. Then, it agitated at 120 degrees C for 7 hours. After it fed the reaction mixture into 2l. of ion exchange water and the acetic acid neutralized, ethyl acetate extracted. The ethyl-acetate extract was condensed and it refined in the column chromatography (support: silica gel, expansion solvent:ethyl acetate / n-hexane =3/7 (volume ratio)). 70g (all 18:R is -CH(CH₃) O-C two H₅ radical) of examples of a compound was acquired.

[0174] [the synthetic example -2 of a lysis inhibition agent compound] -- alpha, alpha, alpha --- ' --- alpha -- ' --- alpha -- " --- alpha -- " --- 21.2g (0.15 mols) of potassium carbonate, bromoacetic acid t-butyl 27.1g (0.14 mols) was further added in - hexa kiss

(4-hydroxyphenyl)-1, 3, and 5-triethyl benzene 14.3g (0.020 mols) N and an N-dimethylacetamide 120ml solution, and it agitated at 120 degrees C in them for 7 hours. Then, the reaction mixture was fed into 1.5l. of water, and ethyl acetate extracted. The extract was condensed after desiccation with magnesium sulfate, and as a result of refining in a column chromatography (support: silica gel, expansion solvent:ethyl acetate / n-hexane =2/8 (volume ratio)), 24g of light yellow fine particles was obtained. By NMR, it checked that this was an example of a compound (all 62:R is a TBE radical). Hereafter, other lysis inhibition compounds were compounded like the above.

[0175] The photosensitive constituent (a formula is indicated to the following table -1) was prepared using the compound, additive, and triphenyl imidazole (TPI) of this invention shown in preparation of a photosensitive constituent (resist) and the example of the [assessment] above-mentioned composition.

[0176]

[A table 1]

表-1

	光酸発生剤 〔I〕 種類 量(mg)	光酸発生剤 〔II〕 - 〔V〕 種類 量(mg)	樹脂 種類 量(g)	添加剤(溶解阻止剤、 アルカリ可溶性樹脂) 種類 量(g)	酸分 解性 基
実施例1	I-4 40	II-1 60	PHS/BES 1.90	-	-
実施例2	I-8 40	II-15 60	PHS/TBOMS 1.90	-	-
実施例3	I-15 70	II-16 30	PHS/THPS 1.90	-	-
実施例4	I-3 20	III-1 80	PHS/BES 1.60	溶解阻止剤(60) 0.30	TBB
実施例5	I-22 40	III-9 60	PHS/TBOMS 1.60	溶解阻止剤(62) 0.30	BB
実施例6	I-28 50	III-26 50	PHS/BES 1.60	溶解阻止剤(18) 0.30	THP
実施例7	I-4 30	IV-5 70	-	溶解阻止剤(62) 0.50 PHS/St 1.40	TBOC
実施例8	I-26 60	V-2 40	PHS/BES 1.90	-	-
実施例9	I-5 50	III-1 50	PHS/TBOMS 1.90	-	-
実施例10	I-11 50	II-1 50	PHS/BES 1.90	-	-
実施例11	I-4 50	III-1 50	PHS/BES 1.50	PHS/St 1.40	-
比較例1	I-4 100	-	PHS/BBS 1.90	-	-
比較例2	-	II-1 100	PHS/BBS 1.90	-	-
比較例3	-	III-1 100	PHS/THPS 1.90	-	-
比較例4	II-1 50	III-1 50	PHS/BES 1.90	-	-

[0177] The code used in a table -1 expresses the following content.

The inside of <a polymer ()> is a mole ratio. PHS/EES p-hydroxystyrene /p – (1-ethoxy ethoxy) Styrene is a pile. Coalesce (70/30) (weight average molecular weight 21,000)

PHS/BES p-hydroxystyrene /p – (1-t- buoxyethoxy) Styrene Polymer (70/30) (weight average molecular weight 22,000)

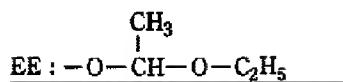
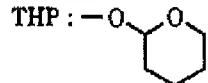
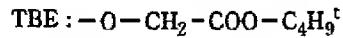
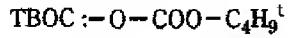
PHS/TBOMS p-hydroxystyrene / t-butoxy carbonylmethyl OKISHISUCHI Wren copolymer (80/20) (weight average molecular weight 20,000)

PHS/THPS p-hydroxystyrene / p- (2- tetrahydropyranlyoxy) Styrene copolymer (70/30) (weight average molecular weight 22,000)

PHS/St p-hydroxystyrene / styrene copolymer (85/15)
(Weight average molecular weight 35,000)

[0178] <The acidolysis nature machine in a lysis inhibition agent> [0179]

[Formula 68]



[0180] Each solid content shown in the above-mentioned table -1 was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 9.5g, it filtered with the 0.2-micrometer filter, and the resist was created. This resist solution was applied on the silicon wafer using the spin coater, for 110 degrees C and 90 seconds, it dried with the hot plate of a vacuum adsorption mold, and the resist film of 0.83 micrometers of thickness was obtained. It exposed by using a 248nmKrF excimer laser stepper (NA=0.42) for this resist film. The 100-degree C vacuum adsorption mold hot plate performed heating for 60 seconds immediately after exposure, respectively, and immediately, it was immersed for 60 seconds in the tetramethylammonium hydroxide (TMAH) water solution 2.38% of the weight, and for 30 seconds, with water, the rinse was carried out and it dried. Thus, respectively, the profile of the pattern on the obtained silicon wafer, sensibility, and resolution were evaluated as follows, and were measured. The result is shown in the following table -2.

[0181] The profile containing a [profile] standing wave or the failure by the pattern observed the pattern on the silicon wafer obtained by the above-mentioned approach with the scanning electron microscope (SEM), especially carried out visual

assessment of the SEM photograph about the standing wave and the failure by the pattern. When it was judged as tolerance about a standing wave, it considered as O, and when nonpermissible, it considered as x. On the other hand, x and when were observed about the failure by the pattern, and it was not observed, it considered as O. [Sensibility] sensibility was defined with the light exposure reproducing a 0.35-micrometer mask pattern.

[Resolution] resolution was defined with the marginal resolution in the light exposure reproducing a 0.35-micrometer mask pattern.

After 2 hours passed as it is after exposure like the [line breadth change immediately after [exposure] and in 2-hour afterbaking] above, it heat-treated as above-mentioned, and the line breadth of the 0.35-micrometer mask pattern developed and obtained was promptly measured with the above-mentioned developer, and rate of change with the line breadth of the 0.35-micrometer mask pattern at the time of heat-treating immediately after exposure was calculated. When rate of change was less than 10% and it was O and 10% or more, it considered as x.

[0182]

[A table 2]

表-2

	感度 (mJ/cm ²)	解像力 (μm)	露光直後及び2 4時間後加熱で の線幅変化	プロフ ファイル	プロフ ファイル 定在波	ムーン 倒れ
実施例1	25	0. 27	○	矩形	○	○
実施例2	27	0. 27	○	矩形	○	○
実施例3	29	0. 27	○	矩形	○	○
実施例4	30	0. 28	○	矩形	○	○
実施例5	26	0. 27	○	矩形	○	○
実施例6	30	0. 28	○	矩形	○	○
実施例7	33	0. 28	○	矩形	○	○
実施例8	27	0. 26	○	矩形	○	○
実施例9	28	0. 27	○	矩形	○	○
実施例10	30	0. 27	○	矩形	○	○
実施例11	25	0. 28	○	矩形	○	○
比較例1	37	0. 30	×	矩形	×	×
比較例2	50	0. 30	×	テール	○	×
比較例3	35	0. 31	×	テール	○	×
比較例4	38	0. 31	×	テール	○	×

[0183] sensibility and resolving power with the high resist of the result of a table -2 to this invention -- having -- the line breadth in the passage of time to exposure afterbaking processing -- also becoming thin -- it is small, and the residual level of a standing wave is also tolerance and is known by that it is the photosensitive constituent which the failure by the pattern does not have, either and which gives a good profile.

[0184]

[Effect of the Invention] With the chemistry magnification mold positive type photoresist constituent of this invention, while excelling in sensibility and resolution, the line breadth in the passage of time to exposure afterbaking processing can become thin, ** and a T-top configuration cannot be presented, and also survival of a standing wave can be controlled, and the photosensitive constituent which the failure by the pattern does not have, either can be offered.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-167199

(43)公開日 平成11年(1999)6月22日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	G 0 3 F	7/004	5 0 3 A
G 0 3 F	5 0 3			7/00	5 0 3
	5 0 3				7/039
	6 0 1				6 0 1
H 0 1 L	21/027		H 0 1 L	21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全57頁)

(21)出願番号 特願平9-333145

(22)出願日 平成9年(1997)12月3日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 上西 一也

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 尾玉 邦彦

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 露光後加熱処理までの経時での問題が解決され、感度、解像力が高く、しかもレジストパターン倒れもなく、優れたレジストパターンが得られるポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂、及び露光部の溶解速度を遅くする効果の大きい光酸発生剤(B-1)と、該(B-1)と比較して露光部の溶解速度を遅くする効果の小さい光酸発生剤(B-2)の混合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂、及び(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)を含有するポジ型フォトレジスト組成物において、前記(B)が、露光部の溶解速度を遅くする効果の大きい光酸発生剤(B-1)と、該(B-1)と比較して露光部の溶解速度を遅くする効果の小さい光酸発生剤(B-2)の混合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

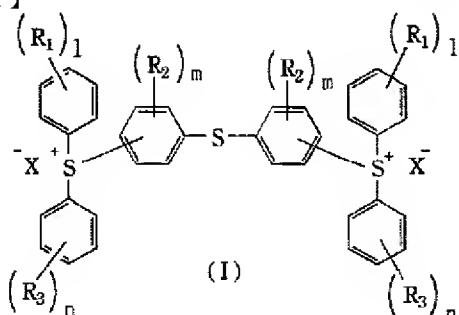
【請求項2】 前記光酸発生剤(B-1)が以下の条件を満足することを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。前記(A)の樹脂と光酸発生剤(B-1)からなる組成物(組成物中の光酸発生剤(B-1)の添加量が全固形分10g中に0.001モルである)の塗膜(膜厚1.0μm)をKrfエキシマレーザー露光(露光量E th × 10)した後のアルカリ現像液(2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)に対するアルカリ溶解速度S₂が

$$0.01 \times S_1 \leq S_2 \leq 0.5 \times S_1$$

の範囲にある。ここで、S₁は、前記(A)の樹脂に含まれる酸分解性基のすべてが脱保護された樹脂単独でのアルカリ現像液(2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)に対する溶解速度を表す。

【請求項3】 前記光酸発生剤(B-1)が、下記一般式(I)で示される化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】



式中、R₁～R₃は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は-S-R₄基を示す。R₄はアルキル基又はアリール基を示す。X⁻は、炭素数8個以上のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、炭素数4～7個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、もしくは炭素数1～3個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。1、m及びnは、同じでも異なってもよく、1～3の整数を示す。1、m及びnが各々2又は3の場

合、2～3個のR₁～R₃のうちの各々の2個が互いに結合して、炭素環、複素環又は芳香環を含む5～8個の元素から成る環を形成しても良い。

【請求項4】 前記光酸発生剤(B-2)が、以下の条件を満足する請求項1～3のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。前記(A)の樹脂と光酸発生剤(B-2)からなる組成物(組成物中の光酸発生剤(B-2)の添加量が全固形分10g中に0.001モルである)の塗膜(膜厚1.0μm)をKrfエキシマレーザー露光(露光量E th × 10)した後のアルカリ現像液(2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)に対するアルカリ溶解速度S₃が

$$0.5 \times S_1 < S_3$$

の範囲にある。ここで、S₁は、前記(A)の樹脂に含まれる酸分解性基のすべてが脱保護された樹脂単独でのアルカリ現像液(2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)に対する溶解速度を表す。

【請求項5】 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項6】 水に不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂を含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項7】 活性光線または放射線の照射により、酸を発生する請求項1に記載の光酸発生剤(B-1)と光酸発生剤(B-2)の混合物、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物、及び水に不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、平版印刷板やIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポジ型フォトレジスト組成物の一つとして、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学增幅系レジスト組成物がある。化学增幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】 このような例として、光分解により酸を発

生する化合物と、アセタールまたはO, N—アセタール化合物との組合せ（特開昭48-89003号）、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ（特開昭51-120714号）、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ（特開昭53-133429号）、エノールエーテル化合物との組合せ（特開昭55-12995号）、N—アシリルイミノ炭酸化合物との組合せ（特開昭55-126236号）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ（特開昭56-17345号）、第3級アルキルエステル化合物との組合せ（特開昭60-3625号）、シリルエステル化合物との組合せ（特開昭60-10247号）、及びシリルエーテル化合物との組合せ（特開昭60-37549号、特開昭60-121446号）等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0004】同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、Polym. Eng. Sce., 23巻、1012頁（1983）；ACS. Sym. 242巻、11頁（1984）；Semiconductor World 1987年、11月号、91頁；Macromolecules, 21巻、1475頁（1988）；SPIE, 920巻、42頁（1988）等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素（例えばt-ブチル、2-シクロヘキセンイル）のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、且つ、ナフトキノンジアジド／ノボラツク樹脂系と比べて、Deep-UV領域での吸収が小さいことから、前記の光源短波長化に有効な系となり得る。

【0005】上記ポジ型化学增幅レジストは、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によつて酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系に大別できる。これら2成分系あるいは3成分系のポジ型化学增幅レジストにおいては、露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処理後現像してレジストパターンを得るものである。ここで、上記のようなポジ型化学增幅レジストにおいて用いられる光酸発生剤については、N—イミドスルホネート、N—オキシムスルホネート、o—ニトロベンジルスルホネート、ピロガロールのトリスメタンスルホネート等が知られているが、光分解効率が大きく画像形成性が優れるものとして、代表的には特開昭59-45439号、米国特許第4, 173, 476号、同4, 197, 174号、Polym. Eng. Sci., 23, 1012 (1983)、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 2677, 2

697(1980)、同22, 1789(1984)等に記載されたスルホニウム、ヨードニウムのPF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻等の過フルオロルイス酸塩が使用されてきた。しかしながら半導体用レジスト材料に用いる場合、該光酸発生剤の対アニオンからのリン、砒素、アンチモン等の汚染が問題であった。

【0006】そこでこれらの汚染がないスルホニウム、ヨードニウム化合物として、特開昭63-27829号、特開平2-25850号、特開平2-150848号、特開平5-134414号、特開平5-232705号等に記載されたトリフルオロメタンスルホン酸アニオンを対アニオンとする塩が使用されている。但しこの化合物の場合、露光により発生するトリフルオロメタンスルホン酸のレジスト膜中の拡散性が大きい為、露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの細りが生じたり、レジストパターン表面の形状がT型（T-top）を呈する問題があった。またスルホニウム、ヨードニウムの別の対アニオンとして、トルエンスルホン酸アニオンの使用が特開平2-25850号、特開平2-150848号、特開平5-5993号、特開平6-43653号、特開平6-123972号等に記載されているが、通常使用するレジスト溶剤への溶解性が十分でなく、その添加量が制限される為、結果として感度の点で問題があった。また、溶剤溶解性も向上させるという観点から直鎖のアルキル基、アルコキシ基を1個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のスルホニウム、ヨードニウム塩が、特開平6-199770号公報に記載されている。しかし、この場合においても発生した酸のレジスト膜中の拡散性の低減が十分でなく、露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの細りが生じる問題があった。

【0007】一方、2種類の光酸発生剤を組み合わせることにより主に露光後加熱処理までの経時でのレジストプロファイルの劣化を防止できることが、特開平5-181279号公報や特開平5-323590号公報、特開平6-130666号公報に開示されている。

【0008】例えば、特開平5-181279号公報においては、露光により強酸（具体的にはスルホン酸）を発生する化合物（光酸発生剤）と露光により弱酸（具体的にはカルボン酸）を発生する化合物を組み合わせることにより、露光後加熱処理までの経時のレジスト表面の難溶化、即ちT-top形成を抑制することが可能であると記載されている。

【0009】また、特開平5-323590号公報には、露光後のレジスト膜の現像液に対する溶解性を変化させる、即ち画像形成に寄与する化合物（光酸発生剤）と画像形成に寄与しない化合物を組み合わせることにより、露光後発生する酸の絶対量を増加させ、レジスト表層での外気中の不純物のために消費される酸の量を相対的に減少させ、露光後加熱処理までの経時のレジスト

表面の難溶化、即ち T-t o p 形成を抑制し、解像力を得ることが可能であると記載されている。特開平6-130666号公報においては同様に強酸と弱酸の組み合わせにより、やはり露光後加熱処理までの経時でのレジスト性能変化抑制が可能であると記載されている。しかし、何れの組み合わせを用いても、解像力は十分得られず、露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの細りという観点では不十分であり、満足いく結果は得られなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記従来の技術の課題を解決することであり、詳しくは露光後加熱処理までの経時での問題が解決され、感度、解像力が高く、しかもレジストパターン倒れもなく、優れたレジストパターンが得られるポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し銳意検討した結果、本発明の目的が、ポジ型化学増幅系において、下記特定の光酸発生剤を2種用いることで達成されることを見いだした。即ち、本発明は、下記構成である。

(1) (A) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中の溶解性を増大させる基を有する樹脂、及び(B)活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)を含有するポジ型フォトレジスト組成物において、前記(B)が、露光部の溶解速度を遅くする効果の大きい光酸発生剤(B-1)と、該(B-1)と比較して露光部の溶解速度を遅くする効果の小さい光酸発生剤(B-2)の混合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

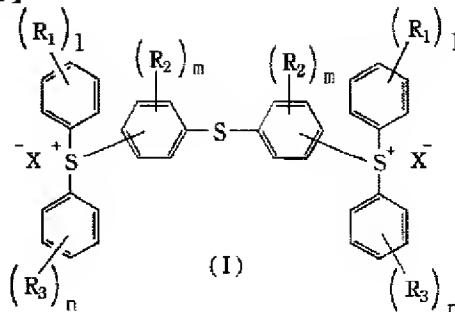
【0012】(2) 前記光酸発生剤(B-1)が以下の条件を満足することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。前記(A)の樹脂と光酸発生剤(B-1)からなる組成物(組成物中の光酸発生剤(B-1)の添加量が全固形分10g中に0.001モルである)の塗膜(膜厚1.0μm)をKrfエキシマレーザー露光(露光量E th×10)した後のアルカリ現像液(2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)に対するアルカリ溶解速度S₂が0.01×S₁≤S₂≤0.5×S₁

の範囲にある。ここで、S₁は、前記(A)の樹脂に含まれる酸分解性基のすべてが脱保護された樹脂単独でのアルカリ現像液(2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)に対する溶解速度を表す。

【0013】(3) 前記光酸発生剤(B-1)が、下記一般式(I)で示される化合物であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0014】

【化2】



10

【0015】式中、R₁～R₃は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は-S-R₄基を示す。R₄はアルキル基又はアリール基を示す。X⁻は、炭素数8個以上のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、炭素数4～7個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、もしくは炭素数1～3個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。1、m及びnは、同じでも異なってもよく、1～3の整数を示す。1、m及びnが各々2又は3の場合、2～3個のR₁～R₃のうちの各々の2個が互いに結合して、炭素環、複素環又は芳香環を含む5～8個の元素から成る環を形成しても良い。

【0016】(4) 前記光酸発生剤(B-2)が、以下の条件を満足する上記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。前記(A)の樹脂と光酸発生剤(B-2)からなる組成物(組成物中の光酸発生剤(B-2)の添加量が全固形分10g中に0.01モルである)の塗膜(膜厚1.0μm)をKrfエキシマレーザー露光(露光量E th×10)した後のアルカリ現像液(2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)に対するアルカリ溶解速度S₃が

$$0.5 \times S_1 < S_3$$

の範囲にある。ここで、S₁は、前記(A)の樹脂に含まれる酸分解性基のすべてが脱保護された樹脂単独でのアルカリ現像液(2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)に対する溶解速度を表す。

【0017】(5) 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中の溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(6) 水に不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂を含有することを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(7) 活性光線または放射線の照射により、酸を発生

する上記(1)に記載の光酸発生剤(B-1)と光酸発生剤(B-2)の混合物、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物、及び水に不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0018】本発明のポジ型フォトレジスト組成物を用いることにより、化学增幅型レジストにおいて、見事に露光後加熱処理までの経時での問題が解決され、且つ光感度、解像力が高く、しかもレジストパターン倒れもなく、優れたレジストパターンが得られた。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明に用いる光酸発生剤(活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物)は、露光部のアルカリ現像液に対する溶解速度を遅くする効果の大きい光酸発生剤(B-1)と、その効果が光酸発生剤(B-1)よりも小さい光酸発生剤(B-2)を組み合わせて使用するところに特徴がある。

〔I-1〕光酸発生剤(B-1)

光酸発生剤(B-1)は、露光部のアルカリ現像液に対する溶解速度を遅くする効果が大きく、具体的には下記条件を満足することが好ましい。

【0020】前記(A)の樹脂と光酸発生剤(B-1)からなる組成物(組成物中の光酸発生剤(B-1)の添加量が全固形分10g中に0.001モルである)の塗膜(膜厚1.0μm)をKrFエキシマレーザー露光(露光量E_{t h}×10)した後のアルカリ現像液(2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)に対するアルカリ溶解速度S₂が0.01×S₁≤S₂≤0.5×S₁

の範囲にある。ここで、S₁は、前記(A)の樹脂に含まれる酸分解性基のすべてが脱保護された樹脂単独でのアルカリ現像液(2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)に対する溶解速度を表す。また、露光量E_{t h}は、大面積のパターン(ポジ画像)を解像するのに必要な最低露光量(Thresholdの感度)を意味する。

【0021】ここで、アルカリ現像液に対する溶解速度は、パーキン・エルマー(PERKIN ELMER)社製DRM装置を用いて測定することができる。

【0022】ここで、0.01×S₁>S₂であると、感度、解像力が低下し、露光後加熱処理までの経時でレジスト表面パターンがT-Top形状を呈する。一方、S₂>0.5×S₁であると、レジストパターンの形状がテーパー形状となり、露光後加熱処理までの経時によりレジストパターンの線幅が細るという問題が生じる。S₂は好ましくは0.05×S₁≤S₂≤0.5×S₁の範囲であり、より好ましくは0.07×S₁≤S₂≤0.4×S₁である。

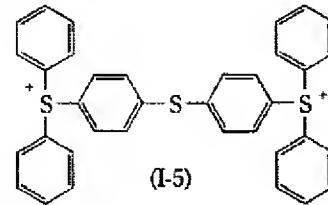
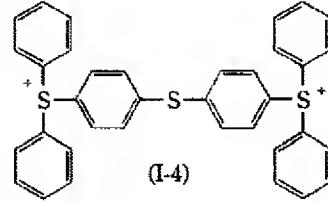
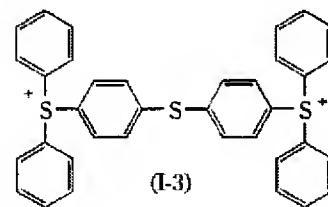
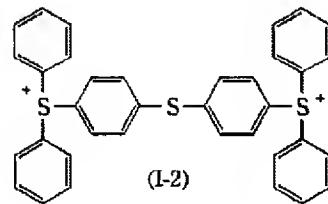
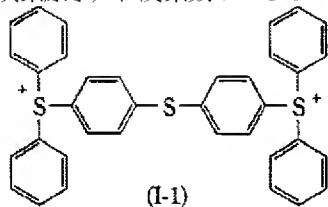
【0023】上記のような条件を満足する光酸発生剤(B-1)としては、具体的には上記一般式(I)で示される光酸発生剤が好ましい。前記一般式(I)における、R₁～R₄のアルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。アルコキシ基としては、置換基を有してもよい、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。

【0024】上記更なる置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、沃素原子)、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。本発明で使用される一般式(I)で表わされるスルホニウム化合物は、その対アニオン、X⁻として、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数8個以上、好ましくは10個以上のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも1個以上有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4～7個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも2個以上有するか、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数1～3個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを有する。これにより露光後発生する酸(上記基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸)の拡散性が小さくなり、且つ該スルホニウム化合物の溶剤溶解性が向上する。特に、拡散性を低減させるという観点からは上記基として直鎖状のアルキル基又はアルコキシ基より、分岐状又は環状のアルキル基又はアルコキシ基の方が好ましい。上記基が1個の場合は、直鎖状と分岐状又は環状との拡散性の差異はより顕著になる。

【0025】炭素数8個以上、好ましくは炭素数8～20個のアルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。炭素数8個以上、好ましくは炭素数8～20個のアルコキシ基としては、直鎖状、分岐状又は環状のオクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオ

キシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基等が挙げられる。炭素数4～7個のアルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等が挙げられる。炭素数4～7個のアルコキシ基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブトキシ基、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基等が挙げられる。炭素数1～3個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。炭素数1～3個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基が挙げられる。

【0026】また、X-で表される芳香族スルホン酸には、上記特定の置換基以外に、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、炭素数6～10

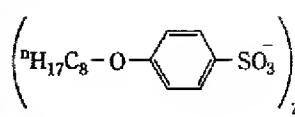
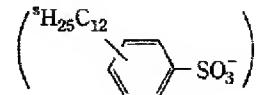
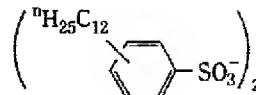
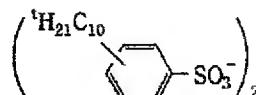
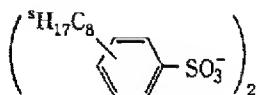


個のアリール基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基等を置換基として含有してもよい。また、1、m、nが各々2又は3の場合、2又は3個のR₁～R₄のうちの各々の2個が互いに結合して、炭素環、複素環又は芳香環を含む5～8個の元素からなる環を形成してもよい。

【0027】光酸発生剤(B-1)【好ましくは一般式(I)で表される化合物】の組成物中の含量は、全組成物の固形分に対し、0.1～20重量%が適当であり、好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～7重量%である。以下に、これら的一般式(I)で表される化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0028】

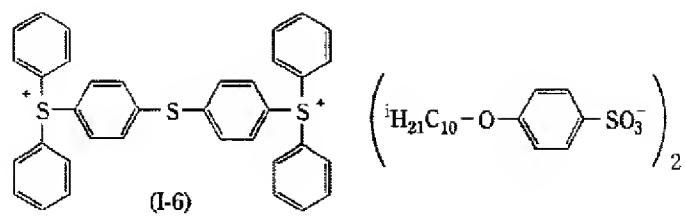
【化3】



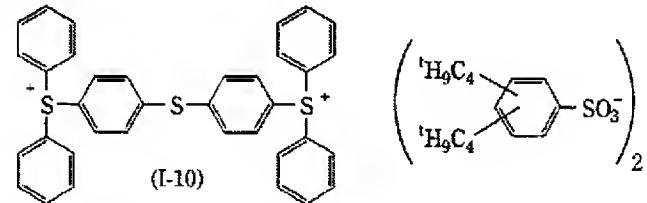
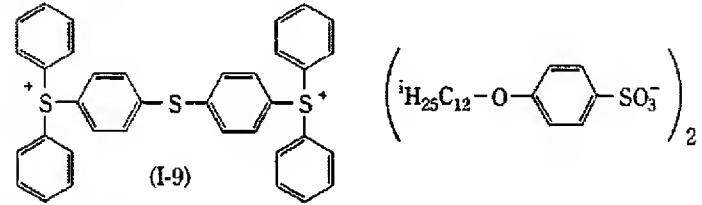
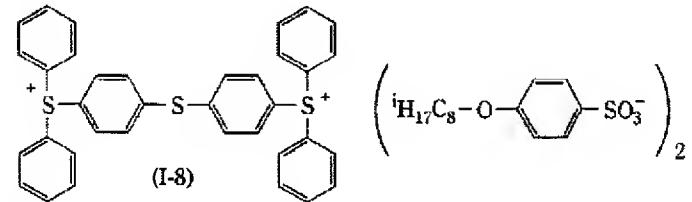
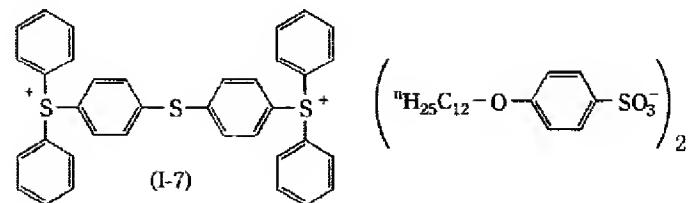
【0029】

【化4】

11



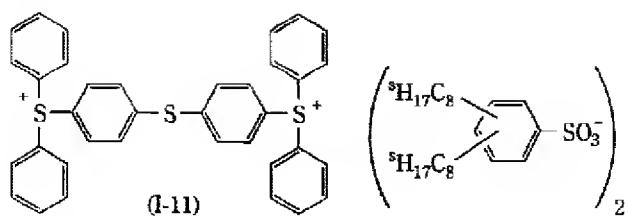
12



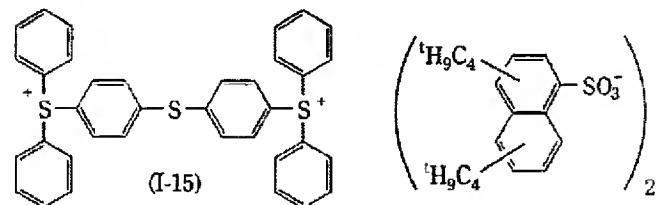
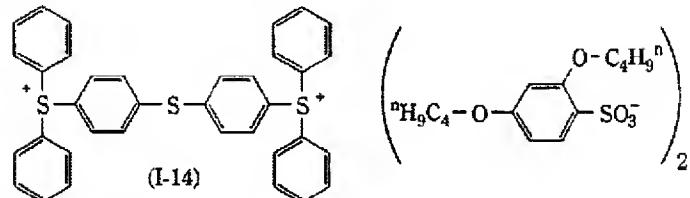
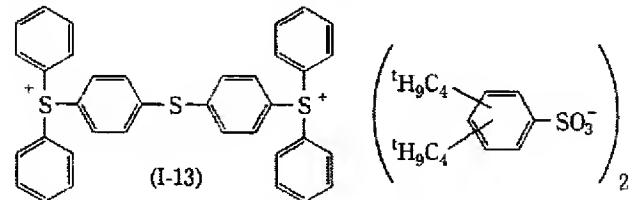
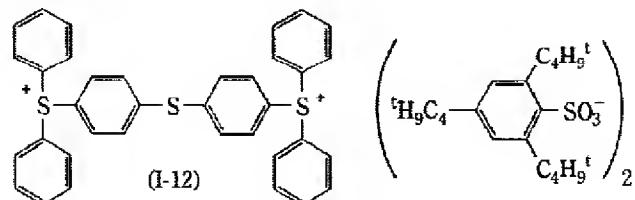
【0030】

【化5】

13



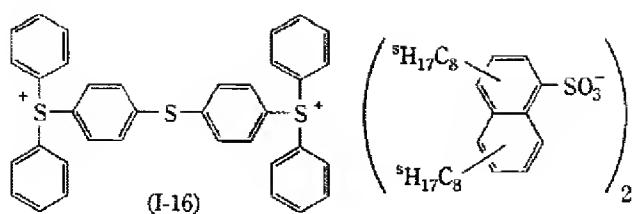
14



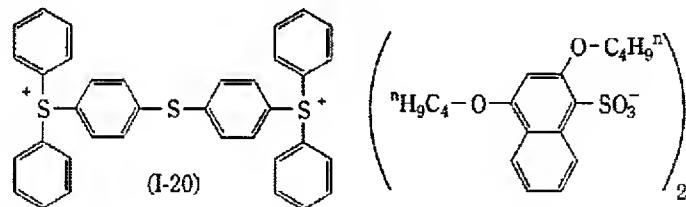
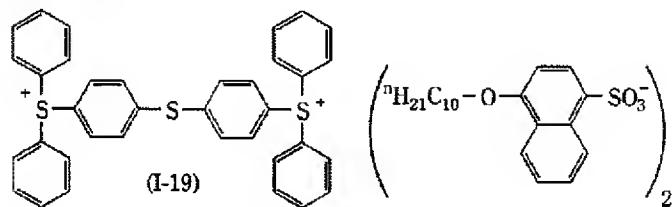
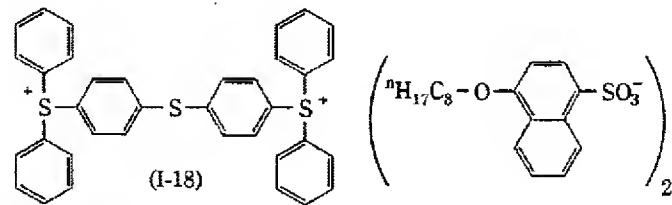
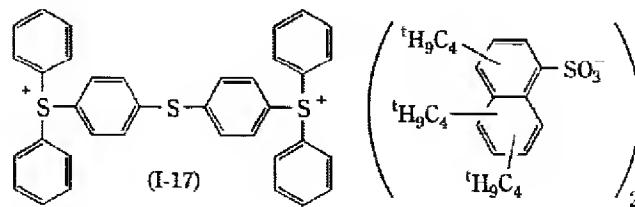
【0031】

【化6】

15



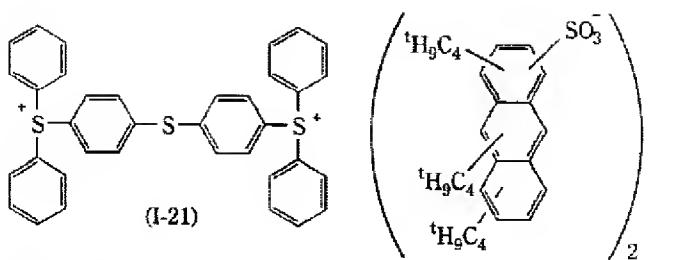
16



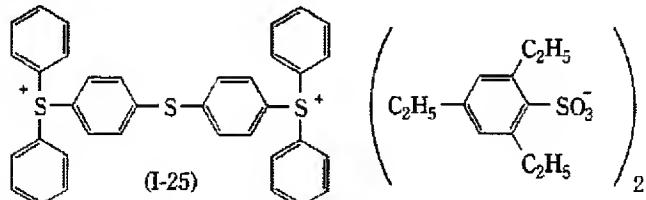
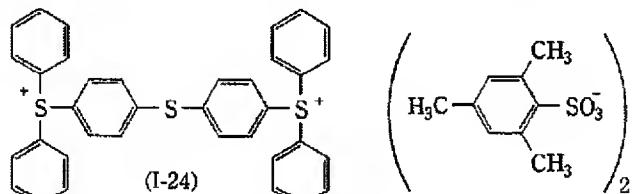
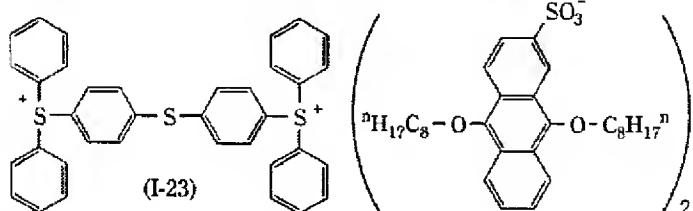
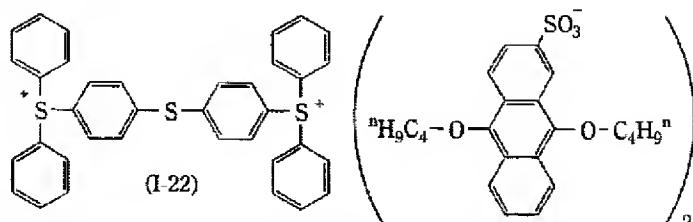
【0032】

【化7】

17

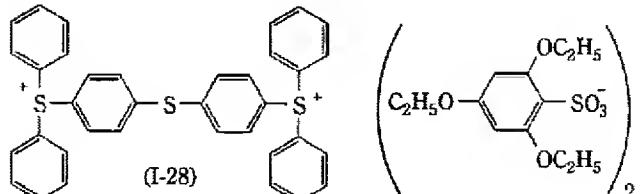
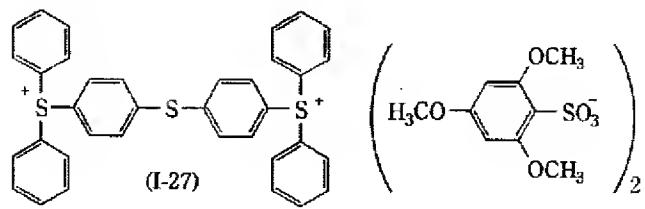
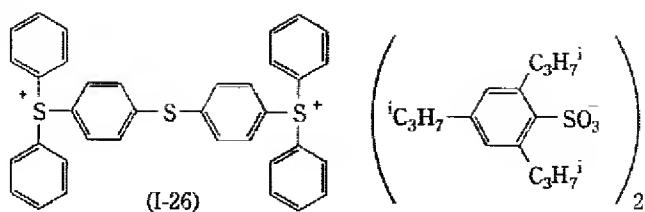


18



【0033】

【化8】



【0034】尚、具体例中、nは直鎖、sは第2級、tは第3級、iは分岐であることを示す。一般式(I)で表される化合物は、例えば対応するC1-塩(一般式(I)でX-をC1-で置換した化合物)と、X-Y+で表わされる化合物(X-は一般式(I)の場合と同義、Y+はH+、Na+、K+、NH4+、N(CH3)4+等のカチオンを示す。)とを水溶液中で塩交換させることにより合成できる。

【0035】〔I-2〕光酸発生剤(B-2)
光酸発生剤(B-2)は、前記光酸発生剤(B-1)よりも露部の溶解速度を遅くする効果が小さく、具体的には下記条件を満足することが好ましい。前記(A)の樹脂と光酸発生剤(B-2)からなる組成物(組成物中の化合物(B-2)の添加量が全固形分10g中に0.001モルである)の塗膜(膜厚1.0μm)をKrFエキシマレーザー露光(露光量E th×10)した後のアルカリ現像液(2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)に対するアルカリ溶解速度S3が

$$0.5 \times S_1 < S_3$$

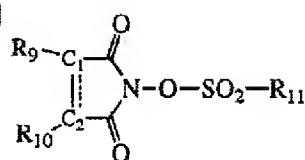
の範囲にある。ここで、S1は、前記(A)の樹脂に含まれる酸分解性基のすべてが脱保護された樹脂単独でのアルカリ現像液(2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)に対する溶解速度を表す。ここで、アルカリ現像液に対する溶解速度は前記と同様の方法により測定することができる。前記S3は、好ましくは $0.6 \times S_1 \leq S_3$ の範囲であり、より好ましくは $0.7 \times S_1 \leq S_3$ である。上記条件を満足する化合物(B-2)としては、具体的には下記一般式〔II〕～〔V〕で示される化合物が好ましい。

一般式〔II〕

【0036】

【化9】

〔II〕



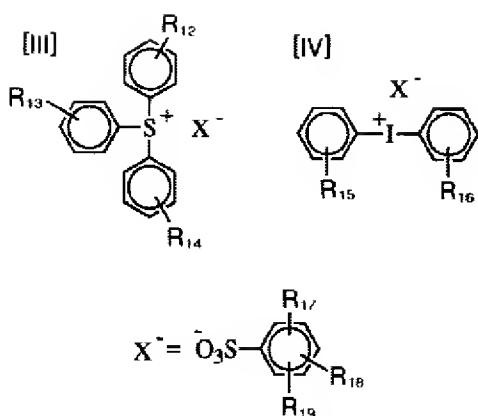
【0037】式中、C1(炭素原子)とC2(炭素原子)間は単結合あるいは二重結合で結合され、R9又はR10は、同じでも異なってもよく、下記(1)～(4)のいずれかを表し、

- (1) それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基
- (2) 1つあるいは複数のヘテロ原子を含んでよい单環または多環
- (3) C1とC2を含む縮合した芳香環を形成する、
- (4) N-スルフォニルオキシimidを含む残基、R11はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、置換基を有してよいアリール基、置換基を有してよいアラルキル基、又は樟脑基を表す。

一般式〔III〕及び〔IV〕

【0038】

【化10】



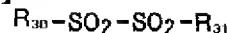
【0039】式中、 $R_{12} \sim R_{16}$ ：同じでも異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、 $-S-R_{20}$ 基（ R_{20} はアルキル基またはアリール基を表す）、 $R_{17} \sim R_{19}$ ：同じでも異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、 $-COOR_{21}$ 基（ R_{21} はアルキル基、アルケニル基を表す）、 $-OCOR_{22}$ 基（ R_{22} はアルキル基、アルケニル基を表す）、ただし、 $R_{17} \sim R_{19}$ のうち必ず一つはアルキル基、シクロアルキル基、 $-COOR_{21}$ 基、 $-OCOR_{22}$ 基、アルケニル基であり、さらに $R_{17} \sim R_{19}$ のうち2つが水素原子である時、残り1つは炭素数6個以上のアルキル基、炭素数5個以上のシクロアルキル基、炭素数6個以上のアルケニル基、 R_{21} が炭素数5個以上のアルキ

ル基、アルケニル基である $-COOR_{21}$ 基、 R_{22} が炭素数5個以上のアルキル基、アルケニル基である $-OCOR_{22}$ 基を表す。

一般式【V】

【0040】

【化11】



[V]

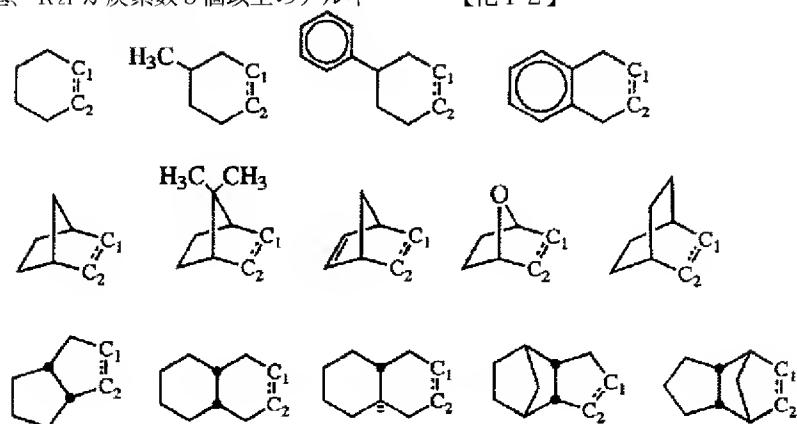
【0041】式中、 R_{30} 、 R_{31} は、各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を表す。

【0042】一般式【II】で表される光酸発生剤

前記一般式【II】における、 R_9 および R_{10} が（1）のケースに当たる場合、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基の様な炭素数1～4個のアルキル基があげられる。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等炭素数3～8個のものがあげられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基の様な炭素数6～14個のものをあげることができる。 R_9 および R_{10} が（2）のケースに当たる場合、例えば以下の様な部分構造をあげることができる。

【0043】

【化12】

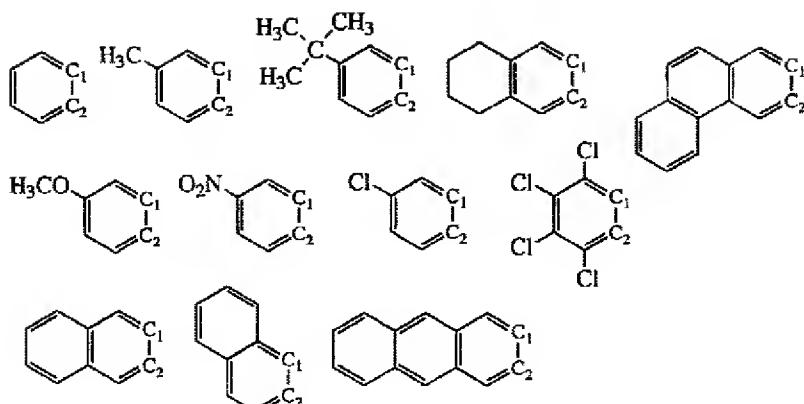


【0044】 R_9 および R_{10} が（3）のケースに当たる場合、例えば以下の様な部分構造をあげることができ

る。

【0045】

【化13】

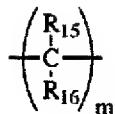


【0046】R₉ および R₁₀ が(4)のケースに当たる場合は、いわゆる少なくとも2つのN-スルフォニルオキシイミド残基が上記(1)～(3)の部分構造を有するR₉ もしくはR₁₀ の部分で単結合もしくは以下のような2価の有機基で結合したものをあげることができる。但し、下記連結基は単独であるいは2つ以上の組合せで使用される。

〔2価の有機基〕：-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-CO-、-CO₂-、-NH₂SO₂-、-NHCO-、-NHCO₂-、

【0047】

【化14】



【0048】(ここで、R₁₅、R₁₆ は各々水素原子、メチル基を表す)

前記一般式【II】における、R₁₁ のアルキル基としては炭素数1～20個の直鎖あるいは分岐のアルキル基をあげることができる。好ましくは炭素数1～16個の直鎖あるいは分岐のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数1～12個のものである。炭素数が21個以上のアルキル基の場合、感度、解像力が低下するため好ましくない。ハロゲン化アルキル基としては上記アルキル基の1つあるいは2つ以上の水素原子がハロゲン化されたものをあげることができる。置換するハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子をあげることができる。好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくはフッ素原子である。但し、置換するハロゲン原子は一分子当たり複数の種類であってもよい。環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等の炭素数3～12個のシクロアルキル基やノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデカニル基等の多環状置換基をあげることができる。アルケニル基としては炭素数1～20個の直鎖あるいは分岐のアルケニル基をあげることができる。好ましくは炭素数1～16個の直鎖あるいは分岐のアルケニル基であり、更に好

ましくは炭素数1～12個のものである。炭素数が21個以上のアルケニル基の場合、感度、解像力が低下するため好ましくない。

【0049】R₁₁ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基をあげることができ、アラルキル基としてはベンジル基をあげることができる。アリール基とアラルキル基の置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基等の低級アルキル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トルイル基、キシリル基、メシチル基等のアリール基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の低級アルコキシ基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、ホルミル基、アセチル基等のアシル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子をあげることができる。好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基等の低級アルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トルイル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の低級アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子である。なおアリール基、アラルキル基上の置換基は2種類以上であっても構わない。

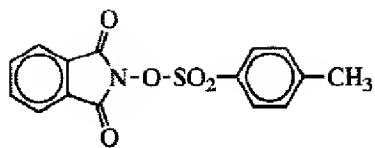
【0050】以下にこれらの一般式【II】で表される化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0051】

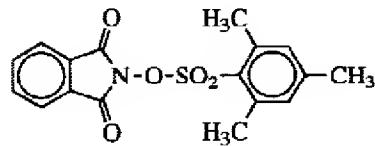
【化15】

25

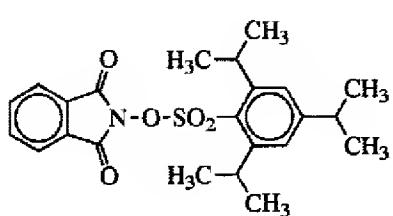
[II-1]



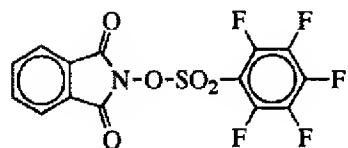
[II-2]



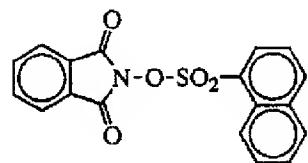
[II-3]



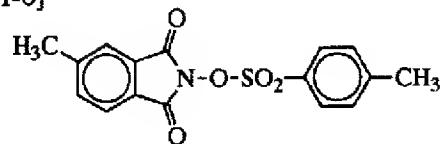
[II-4]



[II-5]



[II-6]



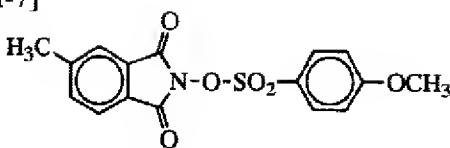
10

20

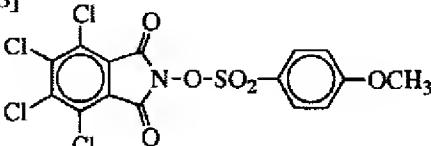
30

26

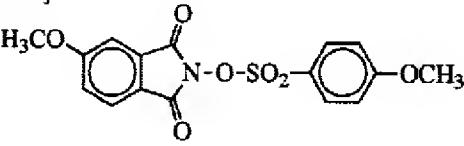
[II-7]



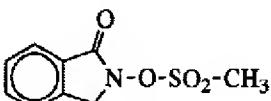
[II-8]



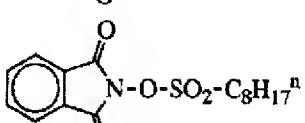
[II-9]



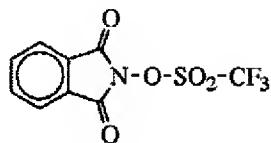
[II-10]



[II-11]



[II-12]



【0053】

【化17】

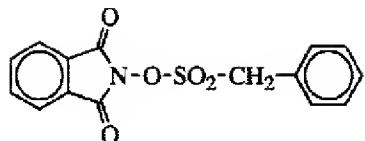
【0052】

【化16】

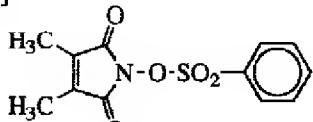
40

50

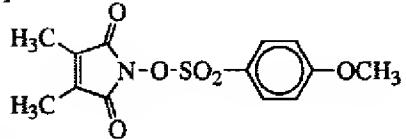
[II-13]



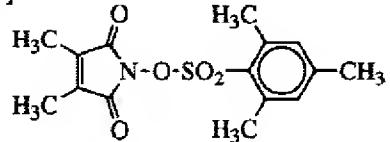
[II-14]



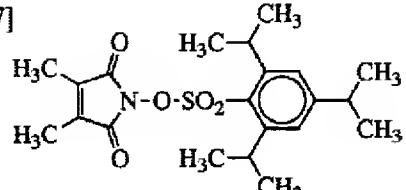
[II-15]



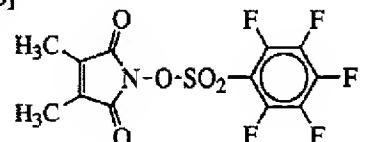
[II-16]



[II-17]



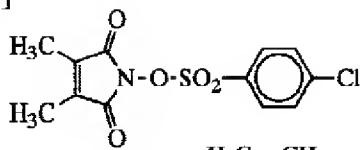
[II-18]



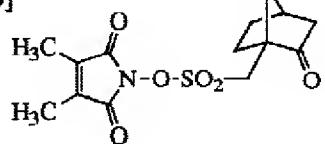
【0054】

【化18】

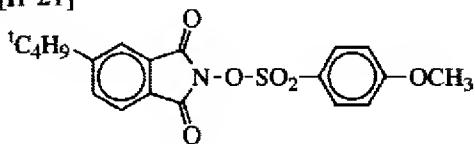
[II-19]



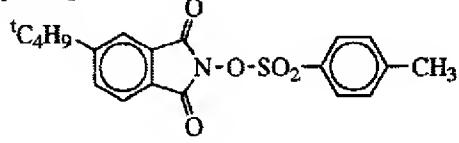
[II-20]



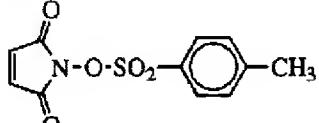
[II-21]



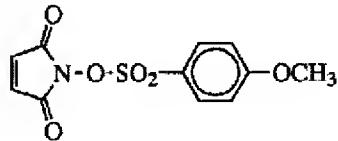
[II-22]



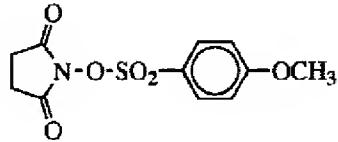
[II-23]



[II-24]



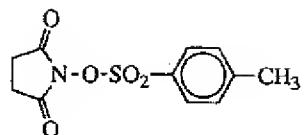
[II-25]



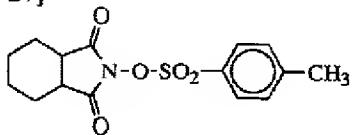
【0055】

【化19】

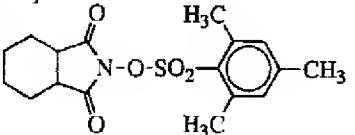
[II-26]



[II-27]

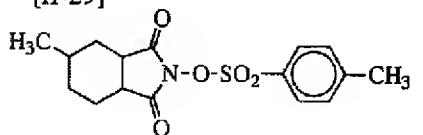


[II-28]

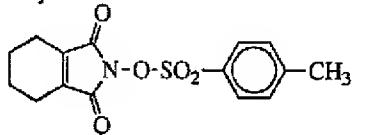


10

[II-29]

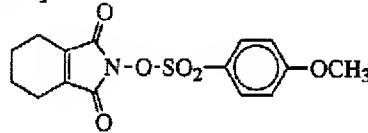


[II-30]

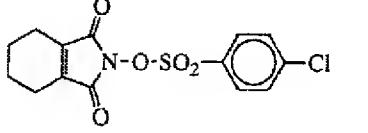


20

[II-31]

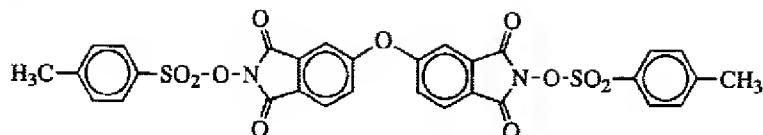


[II-32]

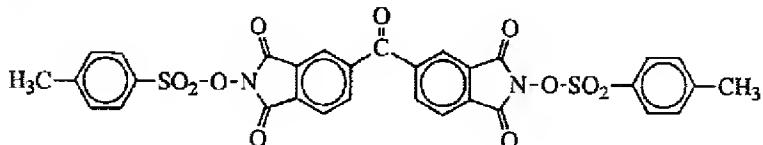


30

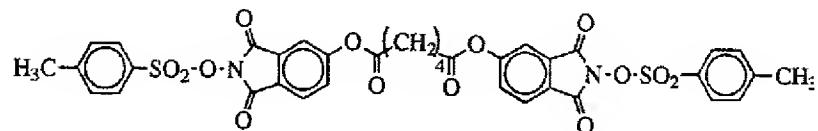
[II-33]



[II-34]



[II-35]



20

【0057】一般式〔III〕あるいは〔IV〕で表される光酸発生剤

前記一般式〔III〕あるいは〔IV〕における、R₁₂～R₁₆のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基の様な炭素数1～4個のアルキル基があげられる。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等炭素数3～8個のものがあげられる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等炭素数1～4個のアルコキシ基をあげることができる。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子をあげることができる。-S-R₂₀のR₂₀基のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基の様な炭素数1～4個のアルキル基があげられ、アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基の様な炭素数6～14個のものをあげることができる。

【0058】R₁₇～R₁₉のアルキル基としては、炭素数1～20個の直鎖あるいは分岐アルキル基をあげることができる。R₁₇～R₁₉のうち2つが水素原子の時（例えばR₁₇がアルキル基であり、R₁₈、R₁₉が水素原子の場合）、残り1つのアルキル基としては、炭素数6個以上、好ましくは炭素数6～20個の直鎖あるいは分岐アルキル基、更に好ましくは炭素数6～16個の直鎖あるいは分岐アルキル基が好ましく、特に露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの細りの観点から炭素数6～16個の分岐アルキル基が好ましい。炭素数5個以下

では通常のレジスト溶剤に対する十分な溶解性が得られず、炭素数21個以上では感度、解像力が低下する。R₁₇～R₁₉のうち1つのみが水素原子の時あるいはいずれも水素原子でない場合（例えばR₁₇が水素原子であり、R₁₈、R₁₉がアルキル基の場合やR₁₇～R₁₉の全てがアルキル基の場合）、R₁₇～R₁₉のうち2つあるいは3つが表すアルキル基としては、炭素数1～16個の直鎖あるいは分岐アルキル基が好ましく、更に好ましくは炭素数1～14個の直鎖あるいは分岐アルキル基が好ましい。特に感度の点で有利であるため炭素数1～12個の直鎖あるいは分岐アルキル基が好ましい。炭素数が17個以上では感度、解像力が低下する。

【0059】R₁₇～R₁₉のシクロアルキル基としては、炭素数3～20個のものをあげることができる。但し、R₁₇～R₁₉のうち2つが水素原子の時（例えばR₁₇がシクロアルキル基であり、R₁₈、R₁₉が水素原子の場合）、残り1つの表すシクロアルキル基は炭素数5以上、好ましくは炭素数5～20個のシクロアルキル基であり、更に好ましくは炭素数5～16個のシクロアルキル基が好ましい。炭素数4個以下では通常のレジスト溶剤に対する十分な溶解性が得られず、炭素数21個以上では感度、解像力が低下する。R₁₇～R₁₉のうち1つのみが水素原子の時あるいはいずれも水素原子でない場合（例えばR₁₇が水素原子であり、R₁₈、R₁₉がシクロアルキル基の場合やR₁₇～R₁₉の全てがシクロアルキル基の場合）、R₁₇～R₁₉のうち2つあるいは3つが表すシクロアルキル基としては、炭素数3～16個のシクロアルキル基が好ましく、更に好ましくは炭素数3～14個のシクロアルキル基である。特に感度の点で有利であるため炭素数3～12個のシクロアルキル基が好ましい。

炭素数が17個以上では感度、解像力が低下する。

【0060】 $R_{17} \sim R_{19}$ のアルケニル基としては、炭素数2～20個の直鎖あるいは分岐アルケニル基をあげることができる。 $R_{17} \sim R_{19}$ のうち2つが水素原子の時

(例えば R_{17} がアルケニル基であり、 R_{18} 、 R_{19} が水素原子の場合)、残り1つのアルケニル基としては、炭素数6個以上、好ましくは炭素数6～20個の直鎖あるいは分岐アルケニル基であり、更に好ましくは炭素数6～16個の直鎖あるいは分岐アルケニル基である。炭素数5個以下では通常のレジスト溶剤に対する十分な溶解性が得られず、炭素数21個以上では感度、解像力が低下する。 $R_{17} \sim R_{19}$ のうち1つのみが水素原子の時あるいはいずれも水素原子でない場合(例えば R_{17} が水素原子であり、 R_{18} 、 R_{19} がアルケニル基の場合や $R_{17} \sim R_{19}$ の全てがアルケニル基の場合)、 $R_{17} \sim R_{19}$ のうち2つあるいは3つが表すアルケニル基としては、炭素数2～16個の直鎖あるいは分岐アルケニル基が好ましく、更に好ましくは炭素数2～14個の直鎖あるいは分岐アルケニル基である。特に感度の点で有利であるため炭素数2～12個の直鎖あるいは分岐アルケニル基が好ましい。炭素数が17個以上では感度、解像力が低下する。

【0061】 $R_{17} \sim R_{19}$ の $-C(OOR_{21})$ 基および $-OC(O)R_{22}$ 基の R_{21} 、 R_{22} のアルキル基としては、炭素数1～20個の直鎖あるいは分岐アルキル基をあげることができる。 $R_{17} \sim R_{19}$ のうち2つが水素原子の時(例えば R_{17} が $-C(O)R_{21}$ 基であり、 R_{18} 、 R_{19} が水素原子の場合)、残り1つの R_{21} 又は R_{22} のアルキル基としては、炭素数5個以上、好ましくは炭素数6～20個の直鎖あるいは分岐アルキル基であり、更に好ましくは炭素数6～16個の直鎖あるいは分岐アルキル基が好ましい。炭素数4以下では通常のレジスト溶剤に対する十分な溶解性が得られず、炭素数21個以上では感度、解像力が低下する。 $R_{17} \sim R_{19}$ のうち1つが水素原子の時あるいはいずれも水素原子でない場合(例えば R_{17} が水素原子であり、 R_{18} 、 R_{19} が $-C(O)R_{21}$ 基の場合や $R_{17} \sim R_{19}$ の全てが $-C(O)R_{21}$ 基の場合)、 $R_{17} \sim R_{19}$ のうち2つあるいは3つの R_{21} 又は R_{22} のアルキル基としては、炭素数1～16個の直鎖あるいは分岐アルキル基が好ましく、更に好ましくは炭素数1～14個の直鎖あるいは分岐アルキル基である。特に感度の点で有利であるため炭素数1～12個の直鎖あるいは分岐アルキル基が好ましい。炭素数が17個以上では感度、解像力が低下する。

【0062】 $R_{17} \sim R_{19}$ の $-C(OOR_{21})$ 基および $-OC(O)R_{22}$ 基の R_{21} 、 R_{22} のアルケニル基としては、炭素数2～20個の直鎖あるいは分岐アルケニル基をあげることができるもの、 $R_{17} \sim R_{19}$ のうち2つが水素原子の時(例えば R_{17} が $-COOR_{21}$ 基であり、 R_{18} 、 R_{19} が水素原子の場合)、残り1つの R_{21} 、 R_{22} のアルケニル基としては、炭素数5個以上、好ましくは炭素数6～20個の直

鎖あるいは分岐アルケニル基であり、更に好ましくは炭素数6～16個の直鎖あるいは分岐アルケニル基が好ましい。炭素数4個以下では通常のレジスト溶剤に対する十分な溶解性が得られず、炭素数21個以上では感度、解像力が低下する。 $R_{17} \sim R_{19}$ のうち1つが水素原子の時あるいはいずれも水素原子でない場合(例えば R_{17} が水素原子であり、 R_{18} 、 R_{19} が $-C(OOR_{21})$ 基の場合や $R_{17} \sim R_{19}$ の全てが $-C(OOR_{21})$ 基の場合)、 $R_{17} \sim R_{19}$ のうち2つあるいは3つの R_{21} 、 R_{22} のアルケニル基としては、炭素数2～16個の直鎖あるいは分岐アルケニル基が好ましく、更に好ましくは炭素数2～14個の直鎖あるいは分岐アルケニル基が好ましい。特に感度の点で有利であるため炭素数2～12個の直鎖あるいは分岐アルケニル基が好ましい。炭素数が17個以上では感度、解像力が低下する。

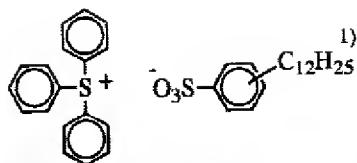
【0063】 $R_{17} \sim R_{19}$ として好ましい置換基は、置換基数が1つの時(他は水素原子)には、炭素数6～16個の分岐アルキル基、 R_{21} が炭素数6～16個の直鎖あるいは分岐アルキル基又はアルケニル基である $-C(O)R_{21}$ 基であり、置換基数が2あるいは3の場合には、炭素数1～12個の直鎖あるいは分岐アルキル基、 R_{21} が炭素数1～12個の直鎖あるいは分岐アルキル基である $-C(OOR_{21})$ 基、 R_{22} が炭素数1～12個の直鎖あるいは分岐アルキル基である $-OC(O)R_{22}$ 基である。

【0064】以下にこれらの一般式〔III〕あるいは〔IV〕で表される化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0065】

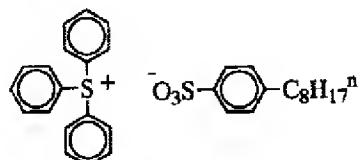
【化21】

[III-1]

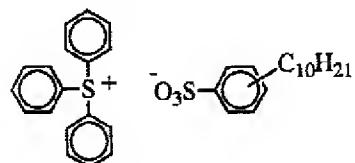


1) この炭素数12のアルキル基は種々の分岐構造を有する残基である

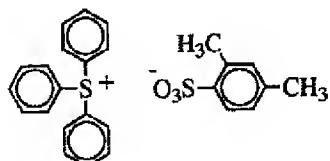
[III-2]



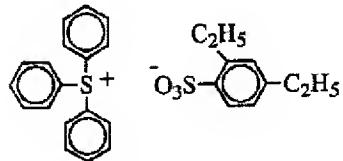
[III-3]



[III-4]



[III-5]



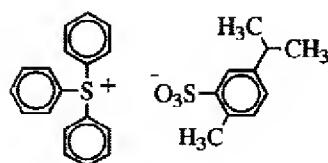
【0066】

【化22】

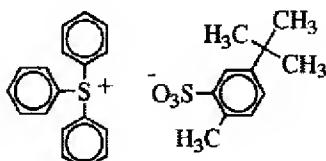
【0067】

【化23】

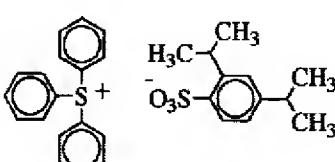
[III-6]



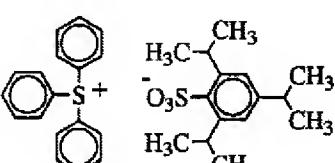
[III-7]



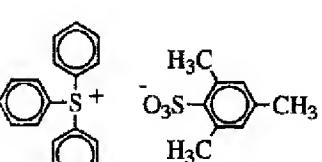
[III-8]



[III-9]

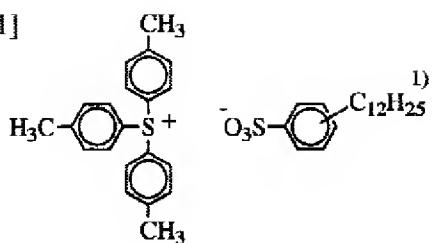


[III-10]

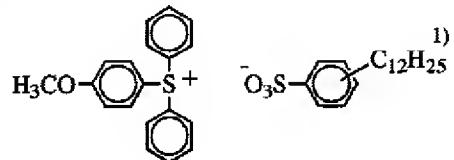


37

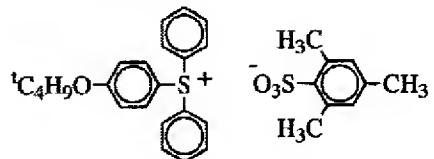
[III-11]



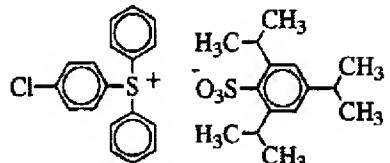
[III-12]



[III-13]

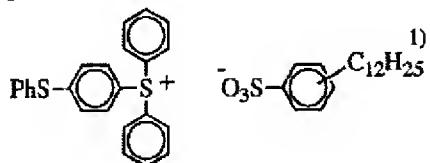


[III-14]



20

[III-15]



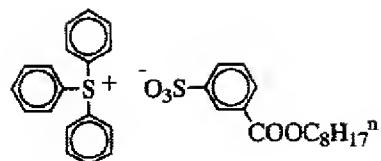
30

38

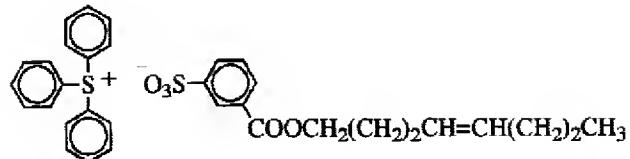
【0068】

【化24】

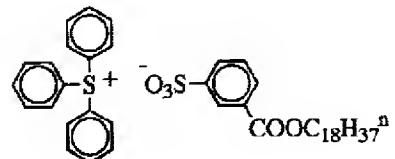
[III-16]



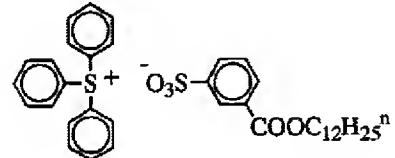
[III-17]



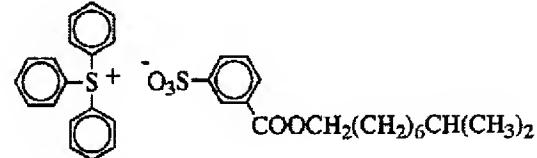
[III-18]



[III-19]



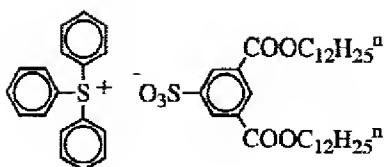
[III-20]



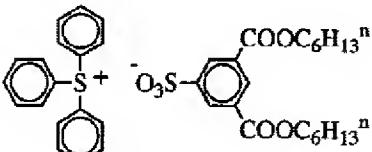
【0069】

30 【化25】

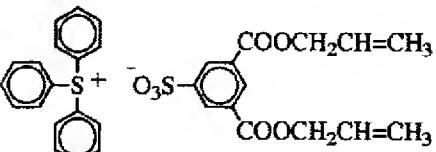
[III-21]



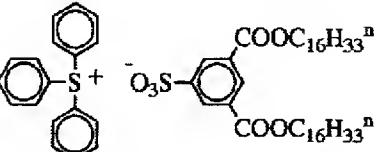
[III-22]



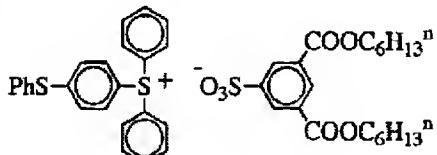
[III-23]



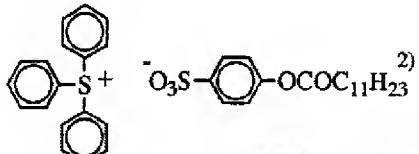
[III-24]



[III-25]



[III-26]

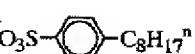
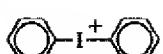


2) 炭素数11のアルキル基は直鎖あるいは
様々な構造の分岐アルキル残基の混合物

【0070】

【化26】

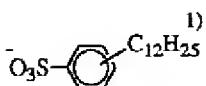
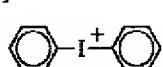
[IV-1]



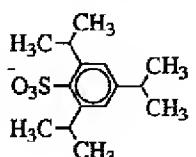
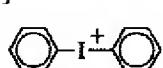
【0071】

【化27】

[IV-2]

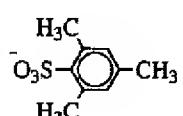
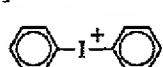


[IV-3]

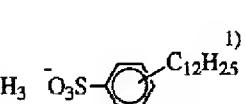
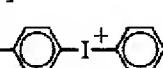


10

[IV-4]

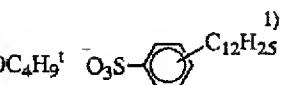
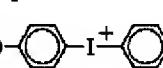


[IV-5]

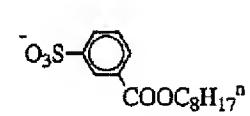
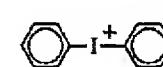


20

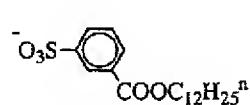
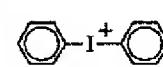
[IV-6]



[IV-7]

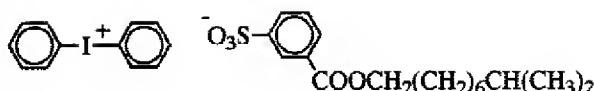


[IV-8]

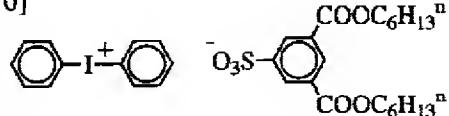


30

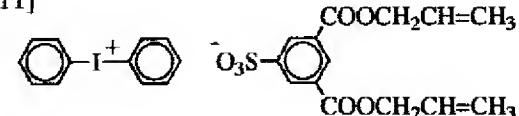
[IV-9]



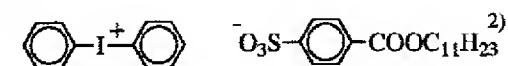
[IV-10]



[IV-11]



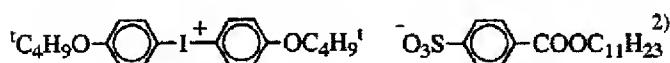
[IV-12]



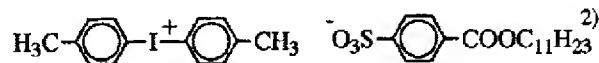
[IV-13]



[IV-14]



[IV-15]



【0072】一般式〔V〕で表される光酸発生剤

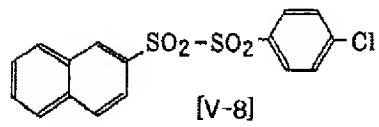
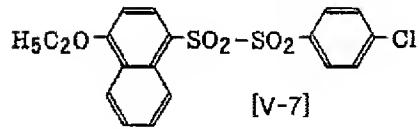
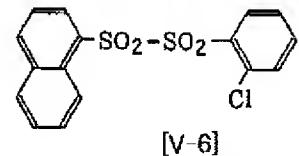
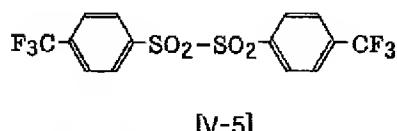
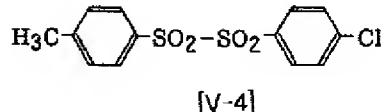
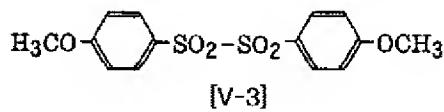
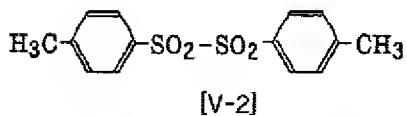
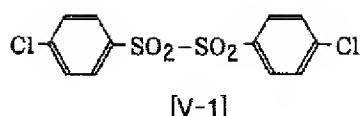
一般式〔V〕中、R₃₀、R₃₁は、各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を表す。アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基の様な炭素数6～14個のものをあげることができる。置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基等の低級アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トルイル基、キシリル基、メシチル基等のアリール基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の低級アルコキシ基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、ホルミル基、アセチル基等のアシル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子をあげることができる。一般式〔V〕で表される化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものでは

ない。

【0073】

【化28】

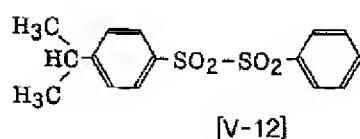
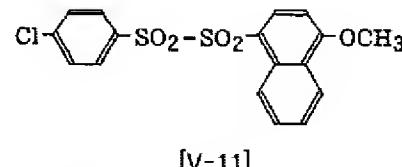
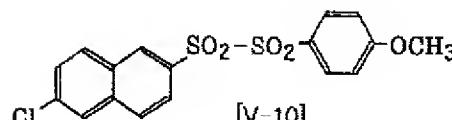
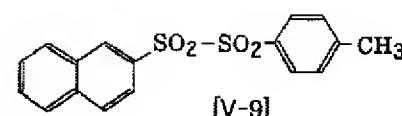
47



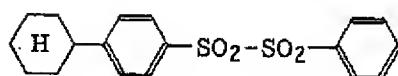
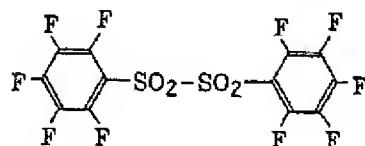
【0074】

【化29】

10



20



30 【0075】光酸発生剤(B-2)〔好ましくは一般式〔I〕～〔V〕で表される光酸発生剤〕の組成物中の含量は全固形分中で0.05～20重量%が適當であり、好ましくは0.1～10重量%、更に好ましくは0.2～7重量%である。光酸発生剤(B-1)〔好ましくは一般式〔I〕で表される光酸発生剤〕または光酸発生剤(B-2)〔好ましくは一般式〔II〕～〔V〕で表される光酸発生剤〕は、各々単独であるいは2種類以上の組み合わせで用いられる。

40 【0076】本発明において、上記光酸発生剤(B-1)と上記光酸発生剤(B-2)の使用割合(重量比)は((B-1)/(B-2))は1/99～99/1が好ましく、更に好ましくは5/95～95/5であり、特に好ましくは10/90～90/10である。本発明の組成物中のすべての光酸発生剤の含有量としては、全固形分に対して0.05～20重量%が好ましく、より好ましくは0.1～10重量%である。

50 【0077】〔I〕酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂
本発明における化学增幅型レジストにおいて用いられる
酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大さ

せる基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖または側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は $-Ar-O-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 $-A^0$ 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す(R^0 、 $R^{01} \sim R^{06}$ 、及び Ar は後述のものと同義)。

【0078】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、テトラヒドロピラニルエステル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0079】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ 、好ましくは $-R^0-COOH$ もしくは $-Ar-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0080】また、溶解速度 S_1 は、酸分解性基含有樹脂に含まれる酸分解性基のすべてが脱保護された、即ち酸分解性基で保護されていないアルカリ可溶性基のみを含む樹脂(上記母体樹脂)単独でのアルカリ現像液(2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)に対する溶解速度を表す。この酸分解性基で

保護されていないアルカリ可溶性基のみを含む樹脂の溶解速度の測定法は、前記と同様の方法により行うことができる。

【0081】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度 S_1 は、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)で測定(23°C)して170Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330Å/秒以上のものである。

【0082】また、矩形プロファイルを達成する点から遠紫外光やエキシマレーザー光に対する透過率が高いアルカリ可溶性樹脂が好ましい。好ましくは、1μm膜厚の248nmでの透過率が20~90%である。このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハログンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

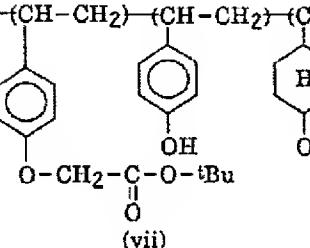
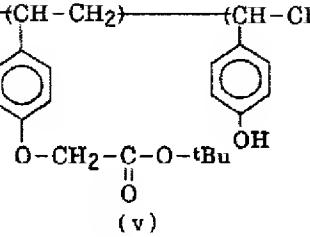
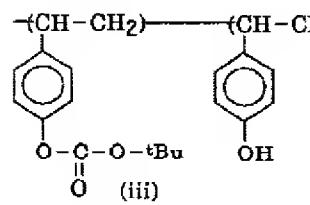
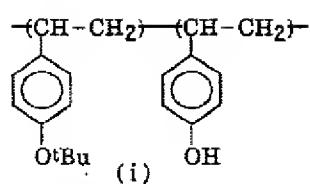
【0083】本発明に用いられる酸で分解し得る基を有する樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共に重合して得ることができる。

【0084】本発明に使用される酸により分解し得る基を有する樹脂の具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

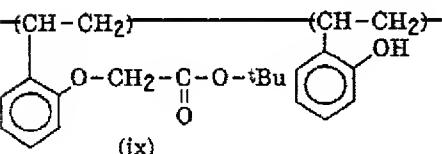
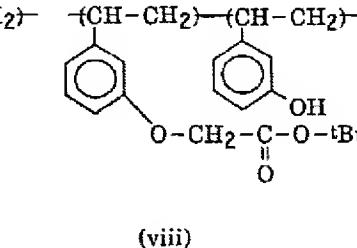
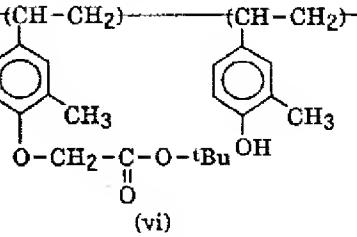
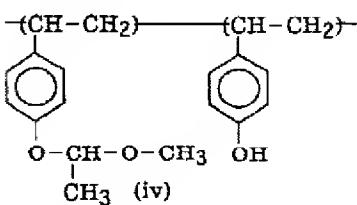
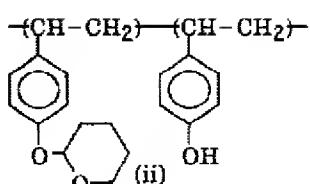
【0085】

【化30】

51



52



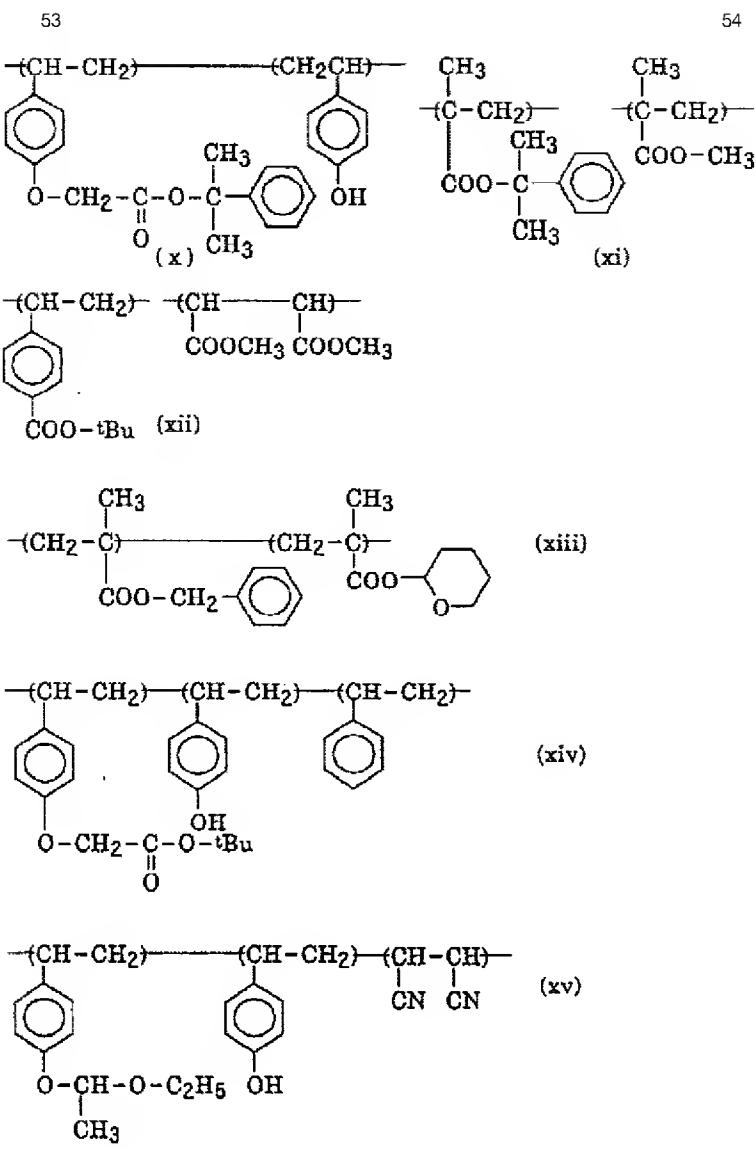
30

【0086】

【化31】

40

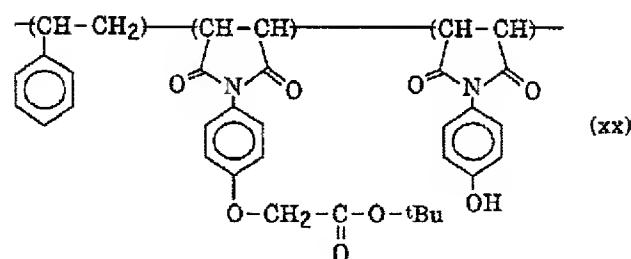
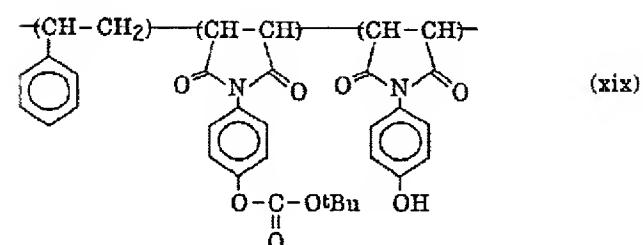
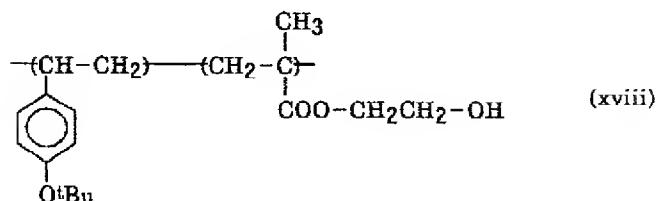
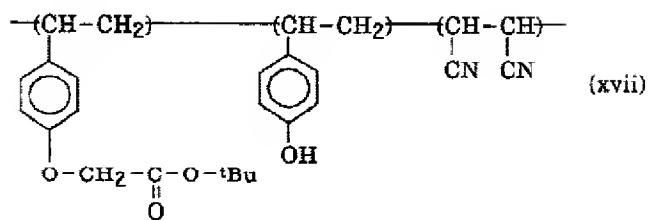
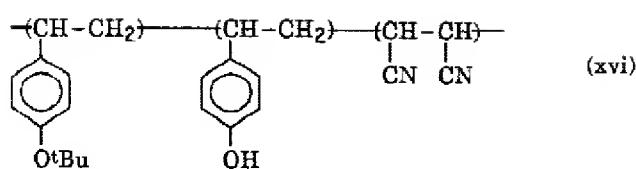
50



【0087】

30 【化32】

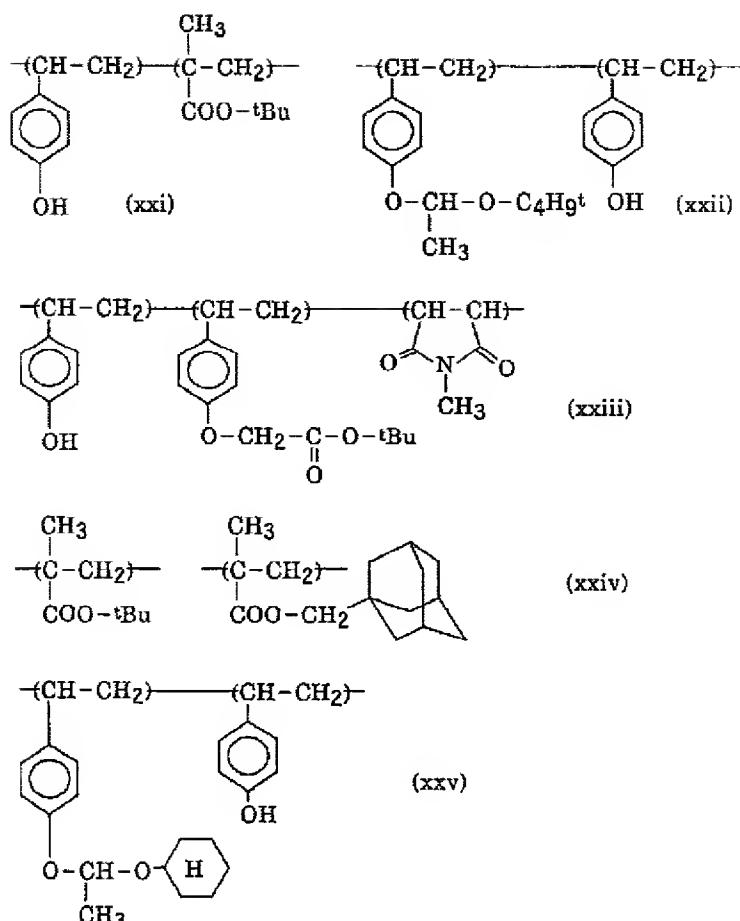
55



【0088】

【化33】

56



【0089】酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数（B）と酸で分解し得る基で保護されていないアルカリ可溶性基の数（S）をもって、 $B/(B+S)$ で表される。含有率は好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.05～0.40、更に好ましくは0.05～0.30である。 $B/(B+S) > 0.5$ ではPEB後の膜収縮、基板への密着不良やスカラムの原因となり好ましくない。一方、 $B/(B+S) < 0.01$ では、パターン側壁に顕著に定在波が残ることがあるので好ましくない。

【0090】酸で分解し得る基を有する樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、2,000～200,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未露光部の現像により膜減りが大きく、200,000を越えるとアルカリ可溶性樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。より好ましくは、5,000～100,000の範囲であり、更に好ましくは8,000～50,000の範囲である。また、分散度 (M_w/M_n) は、好ましくは1.0～4.0、より好ましくは1.0～2.0、特に好ましくは1.0～1.6であり、分散度が小さいほど、耐熱性、画像形成性（パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等）が良好となる。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーキューションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0091】また、本発明における酸で分解し得る基を有する樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。本発明におけるこれら樹脂の使用量は、感光性組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として40～99重量%、好ましくは60～95重量%である。更に、アルカリ溶解性を調節するために、酸で分解し得る基を有さないアルカリ可溶性樹脂を混合しても良い。

【0092】上記光酸発生剤、酸分解性基を有する樹脂とともに、後記する酸分解性低分子溶解阻止化合物を混合することが好ましい。この場合、該溶解阻止化合物の含量は、組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として3～45重量%、好ましくは5～30重量%、より好ましくは10～20重量%である。

【0093】 [III] 本発明で使用されるアルカリ可溶性樹脂

本発明において、水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂（以下、アルカリ可溶性樹脂ともいう）を用いることが好ましい。本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン—ピロガロール樹脂、 α -ポリヒドロキシスチレン、 m -ポリヒドロキシスチレン、 p -ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、 α/p 及び m/p -ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロ

キシスチレンの水酸基に対する一部O—アルキル化物（例えば、5～30モル%のO—メチル化物、O—(1—メトキシ)エチル化物、O—(1—エトキシ)エチル化物、O—2—テトラヒドロピラニル化物、O—(t—ブトキシカルボニル)メチル化物等）もしくはO—アシル化物（例えば、5～30モル%のO—アセチル化物、O—(t—ブトキシ)カルボニル化物等）、スチレン—無水マレイン酸共重合体、スチレン—ヒドロキシスチレン共重合体、 α —メチルスチレン—ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及びO—ポリヒドロキシスチレン、m—ポリヒドロキシスチレン、p—ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部O—アルキル化、もしくはO—アシル化物、スチレン—ヒドロキシスチレン共重合体、 α —メチルスチレン—ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0094】所定のモノマーとしては、フェノール、m—クレゾール、p—クレゾール、o—クレゾール等のクレゾール類、2, 5—キシレノール、3, 5—キシレノール、3, 4—キシレノール、2, 3—キシレノール等のキシレノール類、m—エチルフェノール、p—エチルフェノール、o—エチルフェノール、p—t—ブチルフェノール、p—オクチルフェノール、2, 3, 5—トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、p—メトキシフェノール、m—メトキシフェノール、3, 5—ジメトキシフェノール、2—メトキシ—4—メチルフェノール、m—エトキシフェノール、p—エトキシフェノール、m—プロポキシフェノール、p—プロポキシフェノール、m—ブトキシフェノール、p—ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2—メチル—4—イソプロビルフェノール等のビスアルキルフェノール類、m—クロロフェノール、p—クロロフェノール、o—クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0095】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α —フェニルプロピルアルデヒド、 β —フェニルプロピルアルデヒド、O—ヒドロキシベンズアルデヒド、m—ヒドロキシベンズアルデヒド、p—ヒドロキシベンズアルデヒド、O—クロロベンズアルデヒド、m—クロロベンズアルデヒド、p—クロロベンズアル

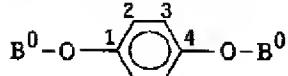
ルデヒド、O—ニトロベンズアルデヒド、m—ニトロベンズアルデヒド、p—ニトロベンズアルデヒド、O—メチルベンズアルデヒド、m—メチルベンズアルデヒド、p—メチルベンズアルデヒド、p—エチルベンズアルデヒド、p—n—ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独もしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0096】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1, 000～30, 000の範囲であることが好ましい。1, 000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30, 000を越えると現像速度が小さくなってしまう。特に好適なのは2, 000～20, 000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000～200000、より好ましくは10000～100000である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるという観点からは、25000以上が好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパーセンションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明に於けるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。アルカリ可溶性樹脂の使用量は、感光性組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として、40～97重量%、好ましくは60～90重量%である。

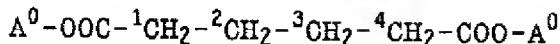
【0097】〔IV〕本発明に使用される低分子酸分解性溶解阻止化合物

本発明において、低分子酸分解性溶解阻止化合物を用いることが好ましい。本発明に用いられる酸分解性溶解阻止化合物としては、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物である。本発明において、好ましくは酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個経由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該

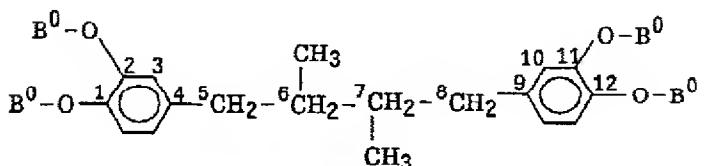
酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、本発明における酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間



(1)



(2)



(3)

酸分解性基: $-\text{COO}-A^0$, $-O-B^0$

【0099】また、本発明の酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していても良いが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは500~3,000、更に好ましくは1,000~2,500である。

【0100】本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基、即ち $-\text{COO}-A^0$ 、 $-O-B^0$ 基を含む基としては、 $-R^0-\text{COO}-A^0$ 、又は $-Ar-O-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-\text{COO}-O-A^0$ 基を示す。 R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{05} は、それぞれ同一でも相異していても良く、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^{06} はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $R^{01} \sim R^{03}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $R^{01} \sim R^{03}$ 、及び $R^{04} \sim R^{06}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は置換基を有していても良い2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-Ar-$ は単環もしくは多環の置換基を有していても良い2価以上の芳香族基を示す。

【0101】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基とし

ての距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0098】

【化34】

てはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・n-ブトキシ基・イソブトキシ基・sec-ブトキシ基・t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキカルボニル基・エトキカルボニル基等のアルコキカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキカルボニル基を挙げることができる。

【0102】酸により分解し得る基として、好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエーテル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0103】酸分解性溶解阻止化合物としては、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-2000251号、特開平3-200252号、特開平3-20

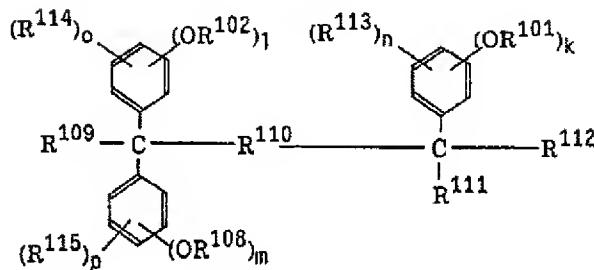
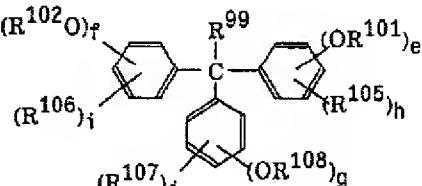
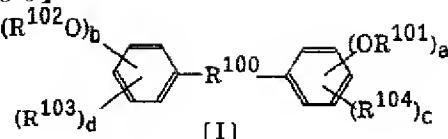
0253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上に示した基、 $-R^0-COO-A^0$ もしくは B^0 基で結合し、保護した化合物が含まれる。

【0104】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

【0105】より具体的には、一般式【I】～【XV】で表される化合物が挙げられる。

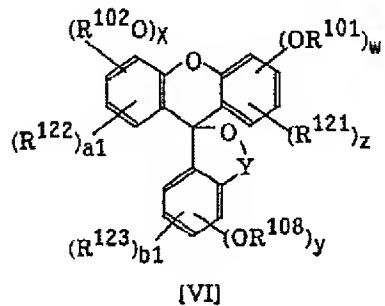
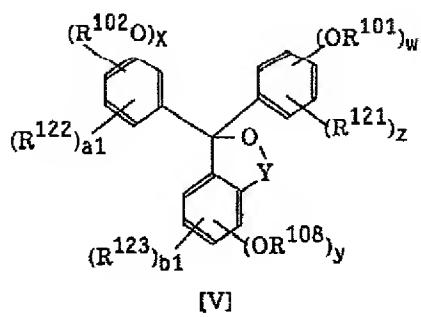
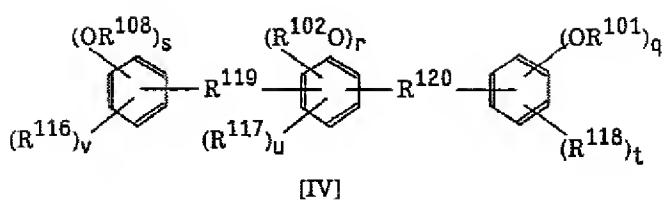
【0106】

【化35】



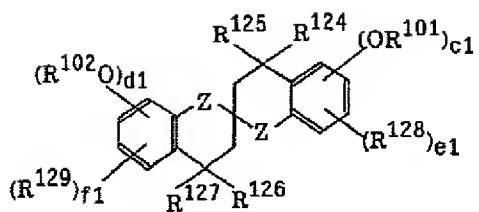
【0107】

【化36】

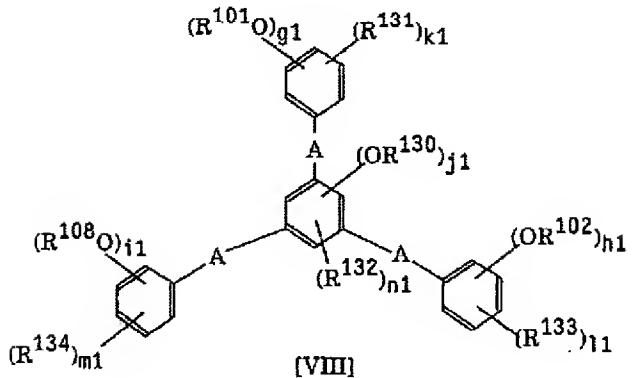


【0108】

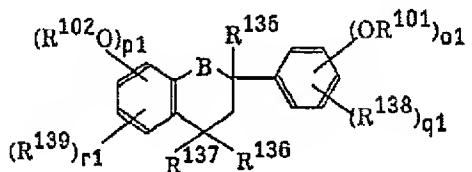
【化37】



[VII]



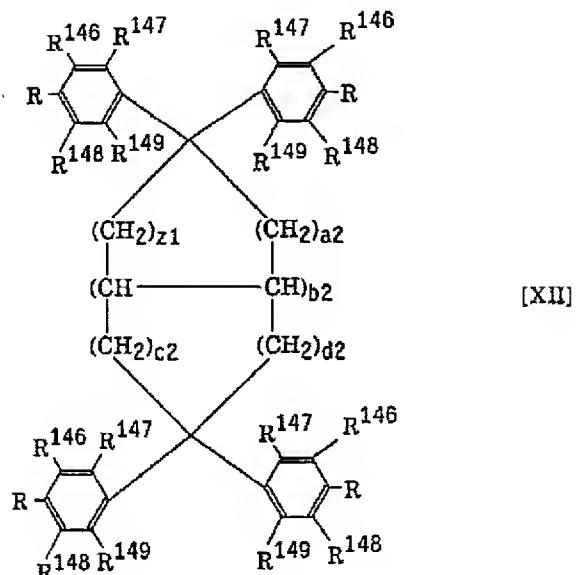
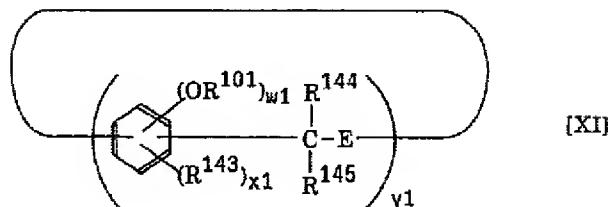
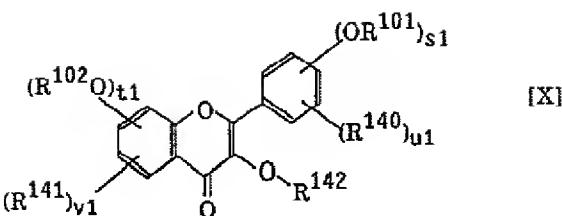
[VIII]



[IX]

【0109】

【化38】

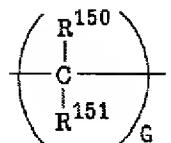


【0110】R¹⁰¹、R¹⁰²、R¹⁰⁸、R¹³⁰：同一でも異なっていても良く、水素原子、-R⁰-C O O-C (R⁰¹) (R⁰²) (R⁰³) 又は-C O-O-C (R⁰¹) (R⁰²) (R⁰³)、但し、R⁰、R⁰¹、R⁰²及びR⁰³の定義は前記と同じである。

【0111】R¹⁰⁰：-C O-、-C O O-、-NHC O N H-、-NHC O O-、-O-、-S-、-S O-、-S O₂-、-S O₃-、もしくは

【0112】

【化39】



【0113】ここで、G=2~6 但し、G=2の時はR¹⁵⁰、R¹⁵¹のうち少なくとも一方はアルキル基、R¹⁵⁰、R¹⁵¹：同一でも異なっていても良く、水素原

子、アルキル基、アルコキシ基、-OH、-COOH、-CN、ハロゲン原子、-R¹⁵²-COOR¹⁵³もしくは-R¹⁵⁴-OH、

R¹⁵²、R¹⁵⁴：アルキレン基、R¹⁵³：水素原子、アルキル基、アリール基、もしくは

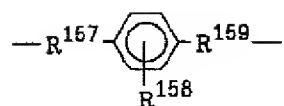
アラルキル基、R⁹⁹、R¹⁰³~R¹⁰⁷、R¹⁰⁹、R¹¹¹~R¹¹⁸、R¹²¹~R¹²³、R¹²⁸~R¹²⁹、R¹³¹~

40 R¹³⁴、R¹³⁸~R¹⁴¹及びR¹⁴³：同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、もしくは-N(R¹⁵⁵)(R¹⁵⁶)(R¹⁵⁵、R¹⁵⁶：H、アルキル基、もしくはアリール基)

R¹¹⁰：単結合、アルキレン基、もしくは

【0114】

【化40】



【0115】R¹⁵⁷、R¹⁵⁹：同一でも異なっても良く、単結合、アルキレン基、-O-、-S-、-CO-、もしくはカルボキシル基、

R¹⁵⁸：水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、もしくはカルボキシル基、但し、水酸基が酸分解性基（例えば、t-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、1-エトキシ-1-エチル基、1-t-ブトキシ-1-エチル基）で置き換ってよい。

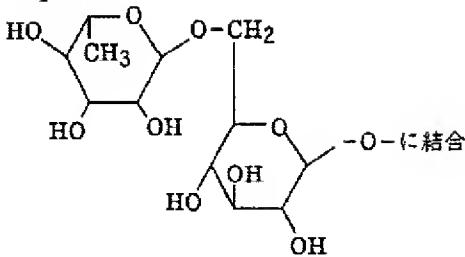
【0116】R¹¹⁹、R¹²⁰：同一でも異なっても良く、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、但し本願において低級アルキル基とは炭素数1～4のアルキル基を指す、R¹²⁴～R¹²⁷：同一でも異なっても良く、水素原子もしくはアルキル基、

R¹³⁵～R¹³⁷：同一でも異なっても良く、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、もしくはアシロキシ基、

R¹⁴²：水素原子、-R⁰-COO-C(R⁰¹)(R⁰²) (R⁰³) 又は-CO-O-C(R⁰¹)(R⁰²) (R⁰³)、もしくは

【0117】

【化41】



【0118】R¹⁴⁴、R¹⁴⁵：同一でも異なっても良く、水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、

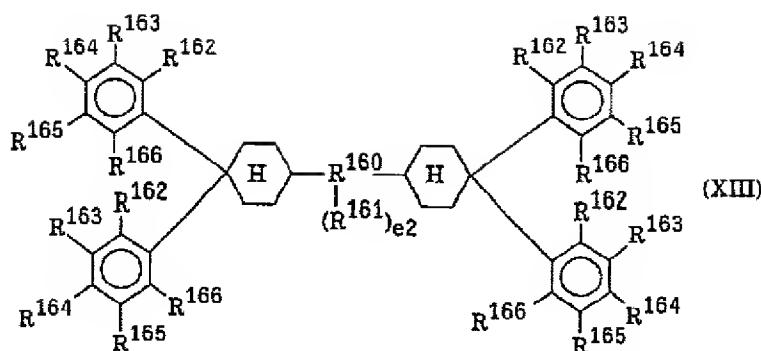
もしくはアリール基、

R¹⁴⁶～R¹⁴⁹：同一でも異なっていても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、もしくはアリールオキシカルボニル基、但し、各4個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

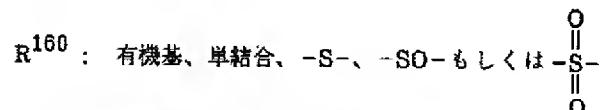
- 10 Y：-CO-、もしくは-SO₂-、
Z、B：単結合、もしくは-O-、
A：メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、
E：単結合、もしくはオキシメチレン基、
a～z、a1～y1：複数の時、()内の基は同一または異なっていてもよい、
a～q、s、t、v、g1～i1、k1～m1、o1、q1、s1、u1：0もしくは1～5の整数、
r、u、w、x、y、z、a1～f1、p1、r1、t1、v1～x1：0もしくは1～4の整数、
j1、n1、z1、a2、b2、c2、d2：0もしくは1～3の整数、
z1、a2、c2、d2のうち少なくとも1つは1以上、
y1：3～8の整数、
(a+b), (e+f+g), (k+l+m), (q+r+s), (w+x+y), (c1+d1), (g1+h1+i1+j1), (o1+p1),
(s1+t1) ≥ 2,
(j1+n1) ≤ 3,
(r+u), (w+z), (x+a1), (y+b1), (c1+e1), (d1+f1), (p1+r1),
(t1+v1), (x1+w1) ≤ 4、但し一般式[V]の場合は(w+
30 z), (x+a1) ≤ 5,
(a+c), (b+d), (e+h), (f+i), (g+j), (k+n), (l+o), (m+p), (q+t), (s+v), (g1+k1), (h1+l1), (i1+m1), (o1+q1), (s1+u1) ≤ 5、
を表す。

【0119】

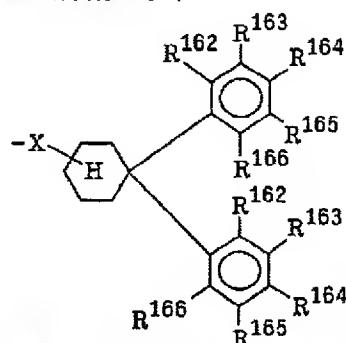
【化42】



ここで、



R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは



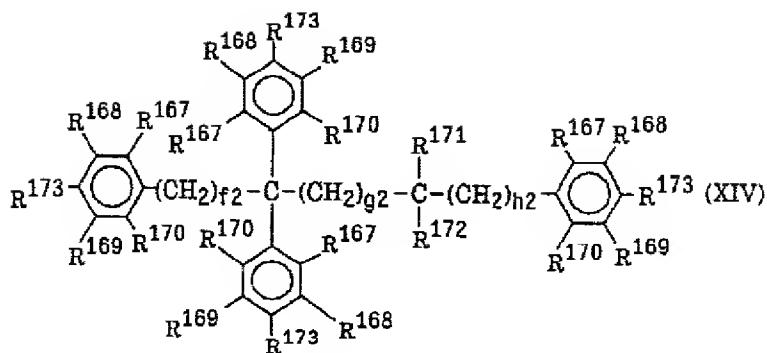
$R^{162} \sim R^{166}$: 同一でも異なっていても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い。

X : 2価の有機基、

e2 : 0もしくは1、を表わす。

【0120】

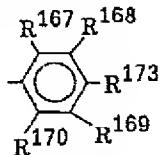
【化43】



ここで、

$R^{167} \sim R^{170}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い。

R^{171}, R^{172} : 水素原子、アルキル基もしくは



R^{173} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である。

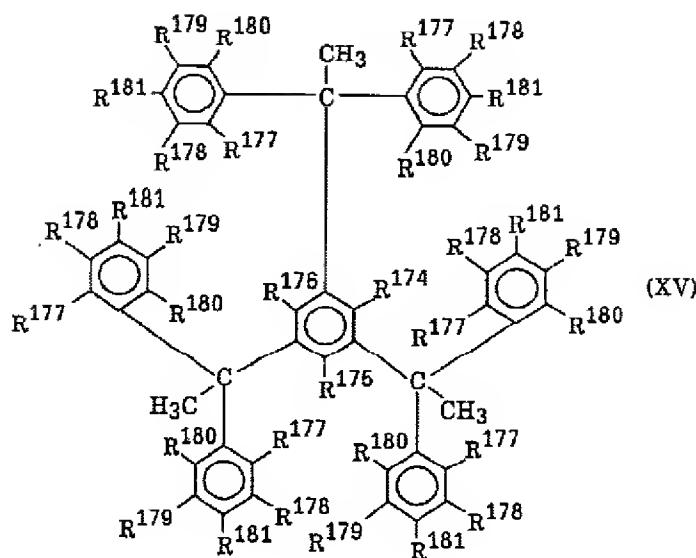
$f2, h2$: 0もしくは1、

$g2$: 0もしくは1~4の整数、

を表す。

【0121】

【化44】



ここで、

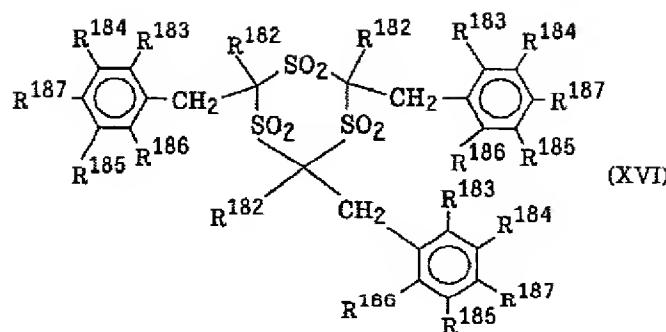
$R^{174} \sim R^{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{181} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

を表す。

【0122】

30 【化45】



ここで、

R^{182} ：水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなく
ても良い、

$R^{183} \sim R^{186}$ ：水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル
基、もしくはアルコキシ基、但し、各3個の同
一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

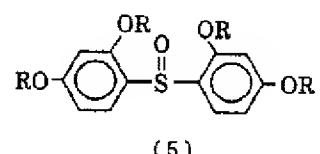
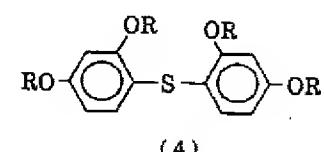
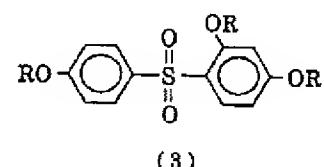
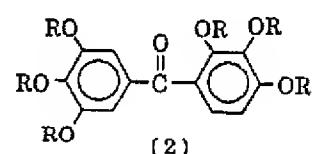
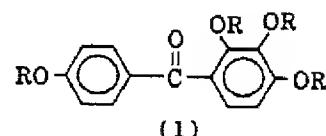
R^{187} ：少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基も
しくは、 $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その
他は水酸基である、

を表す。

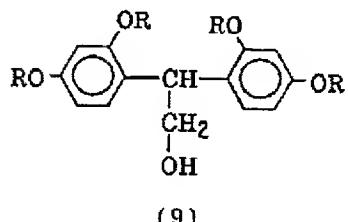
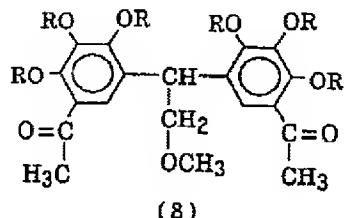
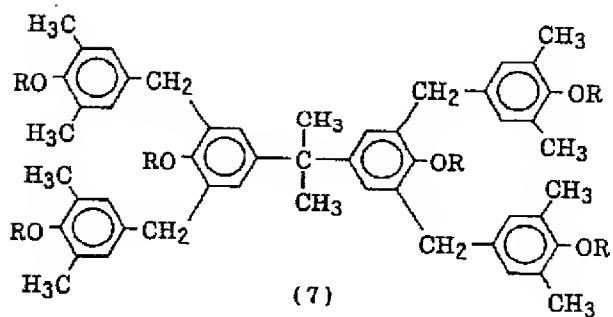
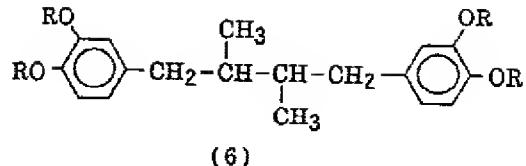
【0123】好ましい化合物骨格の具体例を以下に示
す。

【0124】

【化46】



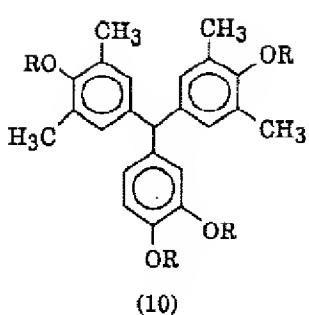
【化47】



【0126】

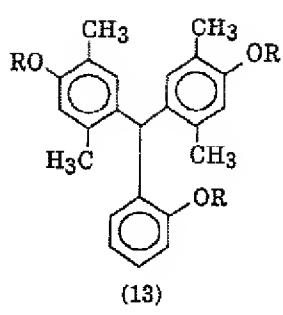
【化48】

83



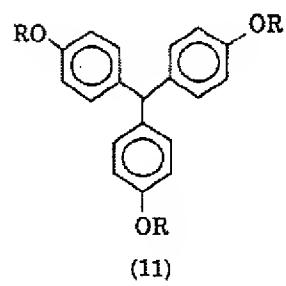
(10)

84

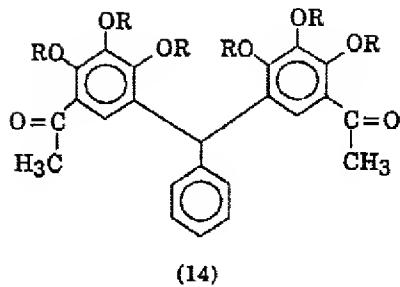


(13)

10

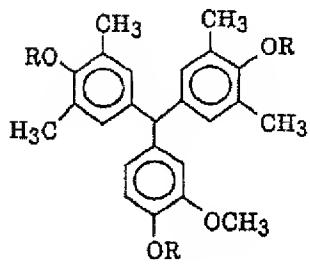


(11)

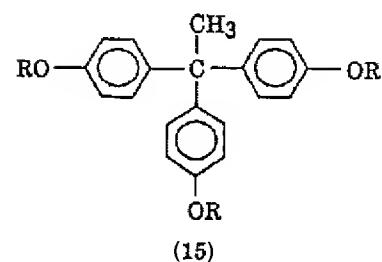


(14)

20



(12)



(15)

【0127】

【化49】

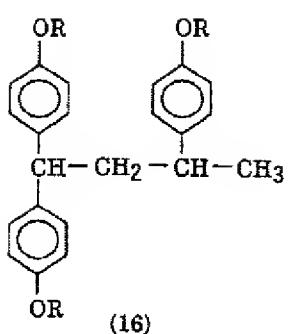
【0128】
【化50】

30

40

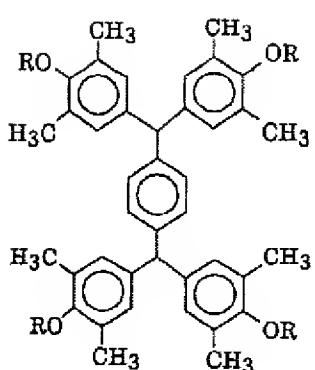
50

85



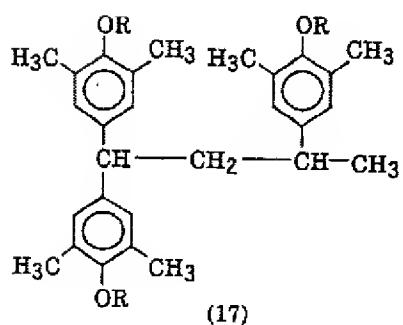
(16)

86



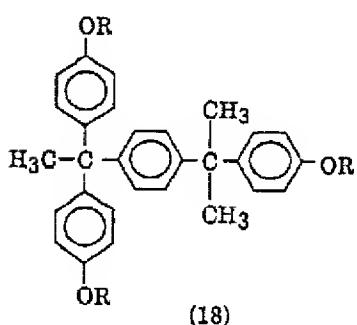
(19)

10

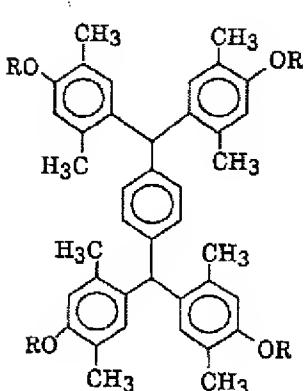


(17)

20

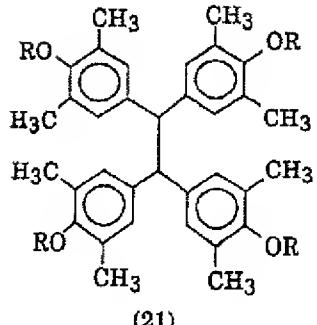


(18)



(20)

30



(21)

【0129】

【化51】

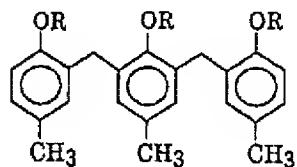
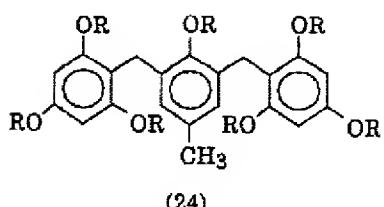
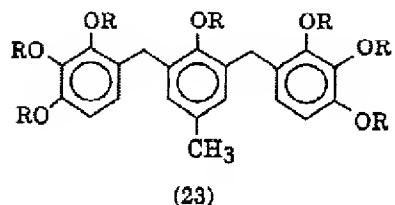
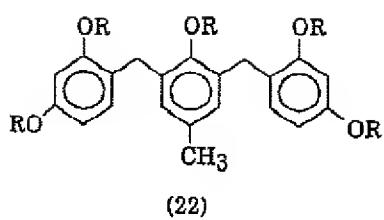
【0130】

【化52】

40

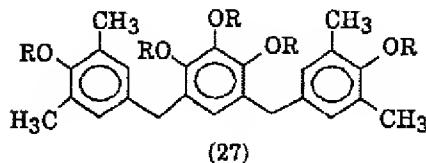
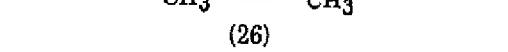
50

87

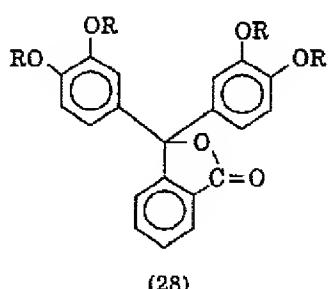


【0131】
【化53】

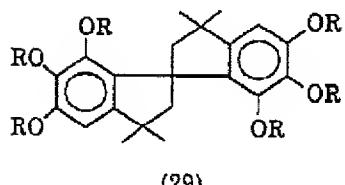
10



20



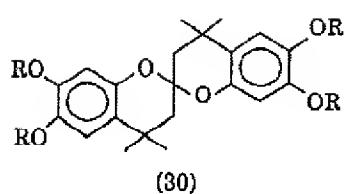
【0132】
【化54】



40

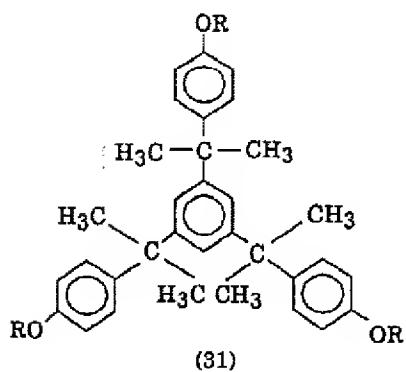
50

89

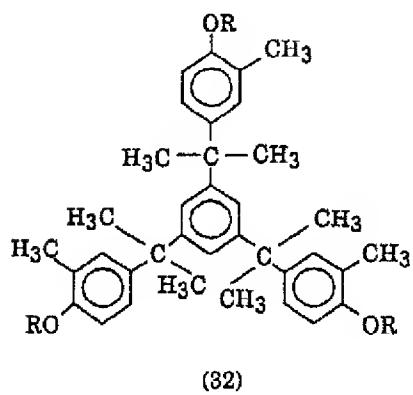


(30)

10

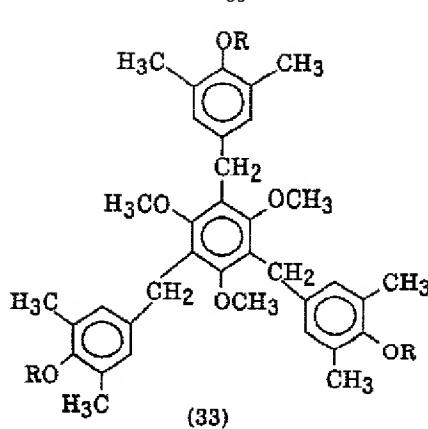


(31)

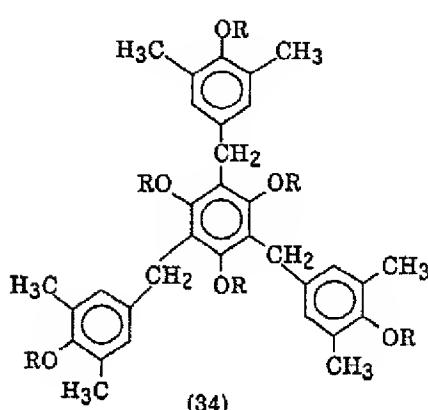


(32)

20

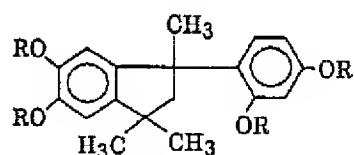


(33)



(34)

30



(35)

【0133】

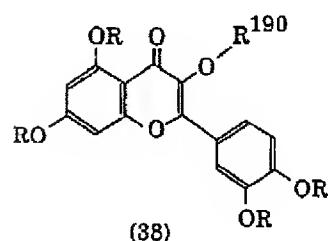
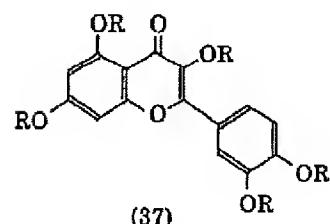
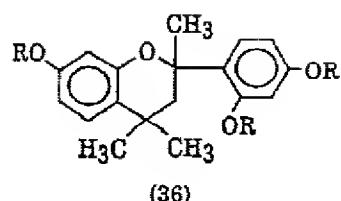
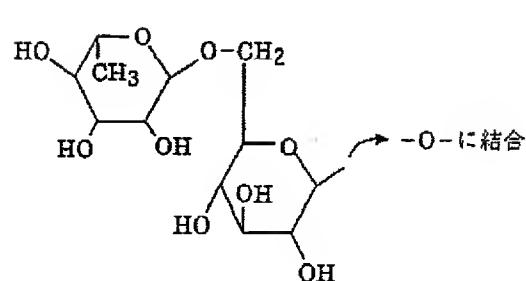
【化55】

【0134】

【化56】

40

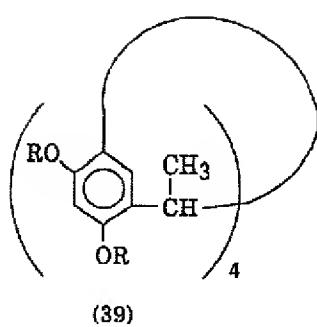
50

但し、R¹⁹⁰:

【0135】

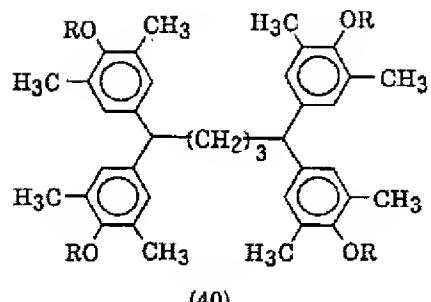
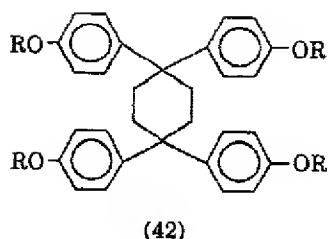
【化57】

93

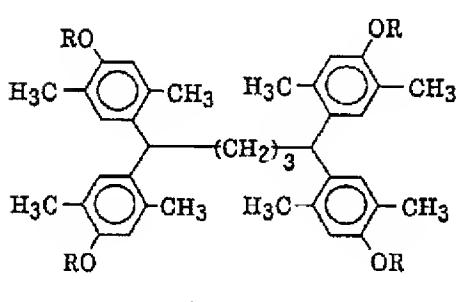


4

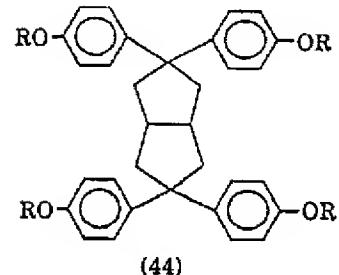
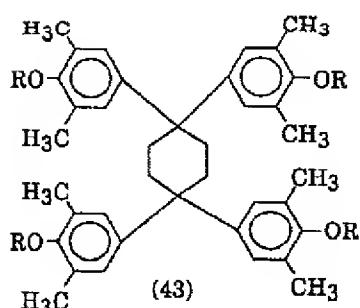
94



10



20



【0137】
【化59】

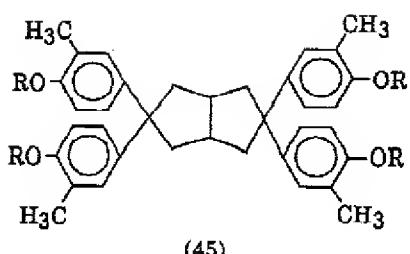
【0136】
【化58】

30

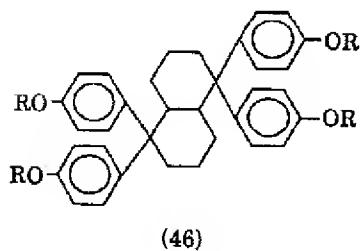
40

50

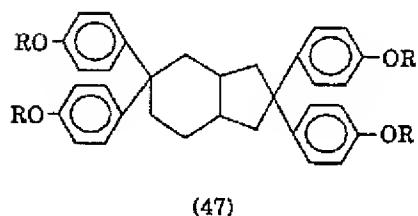
95



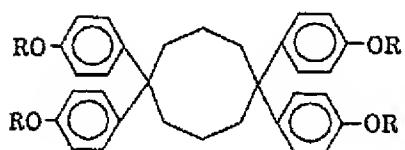
(45)



(46)



(47)

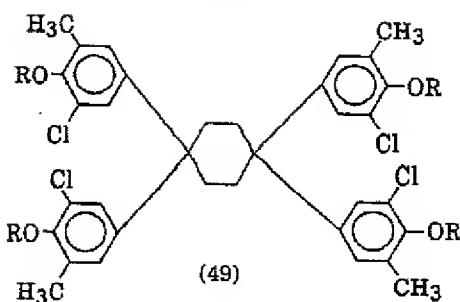


(48)

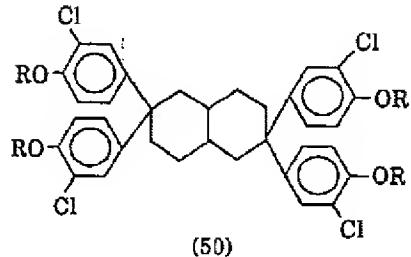
【0138】

【化60】

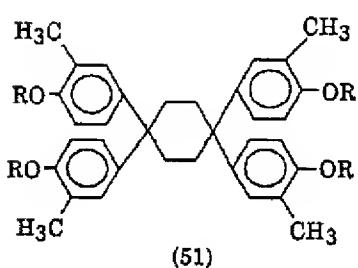
10



(49)



(50)



(51)

【0139】

【化61】

20

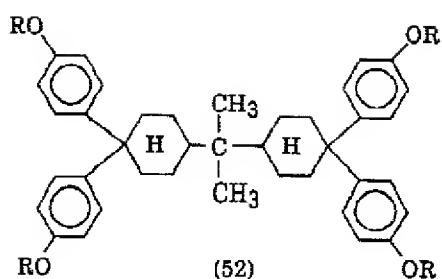
30

50

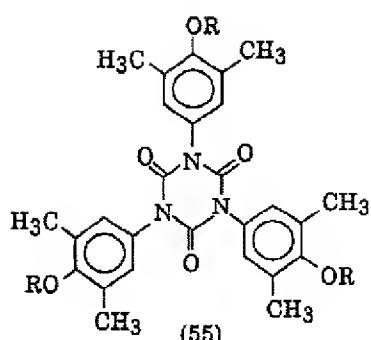
96

40

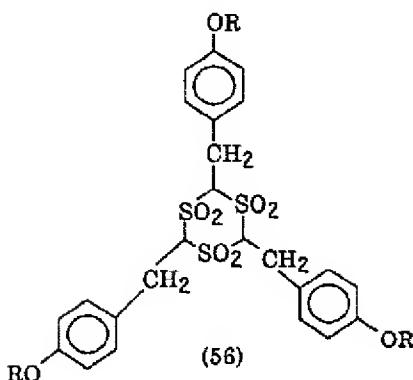
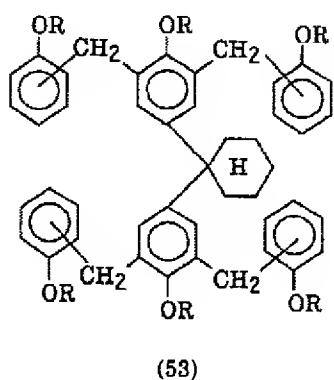
97



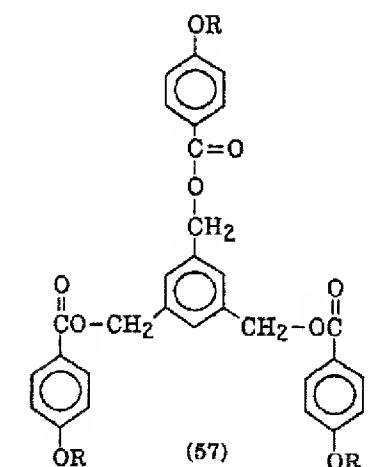
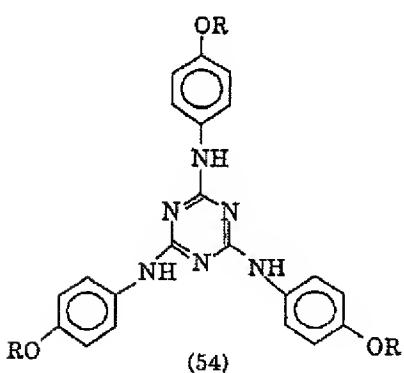
98



10



20



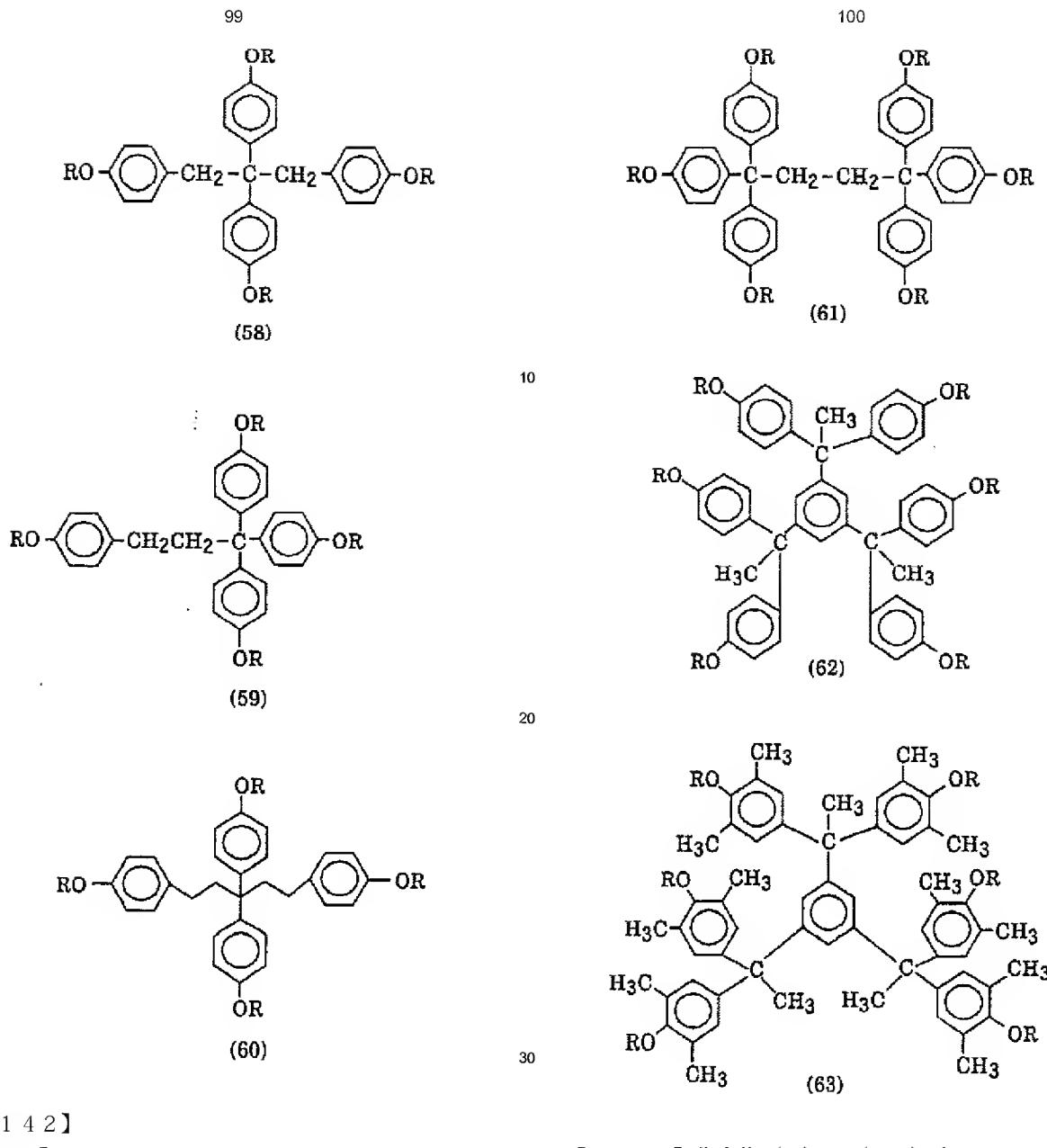
30

【0140】
【化62】

【0141】
【化63】

40

50



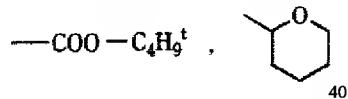
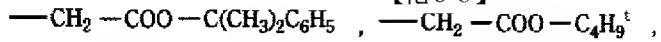
[0 1 4 2]

〔化 6 4〕

【0143】化合物(1)～(63)中のRは、水素原子、

【0 1 4 4】

【化 6 5】



【0145】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくても良い。

【0146】本発明において、上記溶解阻止化合物の添加量は、酸発生化合物、アルカリ可溶性樹脂と組み合わせる場合、感光性組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として3～50重量%であり、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～35重量%の範囲である。

【0147】〔V〕本発明に使用されるその他の成分

本発明の感光性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。

【0148】本発明で使用できるフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要である。

が、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0149】このフェノール化合物の好ましい添加量は樹脂に対して2~50重量%であり、更に好ましくは5~30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0150】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0151】レゾルシン、フロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトシビロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2,4,2',4'-ビフェニルテトロール、4,4'-チオビス(1,3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2,2',
R²⁵¹
|
R²⁵⁰-N-R²⁵²

4,4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルфон、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4-(α-メチルベンジリデン)ビスフェノール、α,α',α''-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、α,α',α''-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1,2,2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,2-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2,5,5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α,α',α''-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

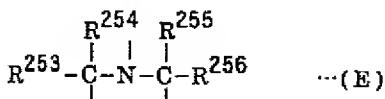
【0152】本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)~(E)の構造を挙げることができる。

【0153】

【化66】

…(A)

ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹およびR²⁵²は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基または炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここでR²⁵¹とR²⁵²は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵およびR²⁵⁶は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す)

【0154】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化

合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もし

くはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーソール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のビリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, 一テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルペリジン、4-ペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0155】これらの含窒素塩基性化合物は、単独あるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物（溶媒を除く）100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では本発明の効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0156】好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンB G、オイルブルーB O S、オイルブルー#60

3、オイルブラックB Y、オイルブラックB S、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（C I 42555）、メチルバイオレット（C I 42535）、ローダミンB（C I 45170 B）、マラカイトグリーン（C I 42000）、メチレンブルー（C I 52015）等を挙げることができる。

【0157】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の感光性組成物をiまたはg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン1, 2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノン、3, 3'カルボニルビス(5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。また、これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0158】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0159】上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップ E F 3 0 1, E F 3 0 3, E F 3 5 2 (新秋田化成(株)製)、メガファック F 1 7 1, F 1 7 3 (大日本インキ(株)製)、フロラード F C 4 3 0, F C 4 3 1 (住友スリーエム(株)製)、アサヒガード A G 7 1 0, サーフロン S - 3 8 2, S C 1 0 1, S C 1 0 2, S C 1 0 3, S C 1 0 4, S C 1 0 5, S C 1 0 6 (旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシリカサンポリマー K P 3 4 1 (信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローノ. 7 5, N o. 9 5 (共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0160】上記感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーテー等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0161】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエ

チルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

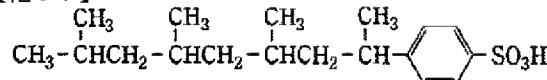
【0162】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

- 10 〔合成例1〕4, 4'—ビス(ジフェニルスルホニオ)ジフェニルスルフィドC 1 塩の4.5%水溶液20.9 g (0.015モル)をイオン交換水200mLに溶解した。この溶液に下記構造のハード型(分岐型)ドデシルベンゼンスルホン酸のNa塩10.5 g (0.030モル)のイオン交換水400mL溶液を、室温にて攪拌下添加した。析出した粘調固体をデカントにて分離し、イオン交換水1 Lにて水洗した。得られた粘調固体をアセトン100mLに溶解し、イオン交換水500mLに攪拌下投入して再晶析させた。析出物を真空中、50℃にて乾燥した結果、ガラス状固体15.9 gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の化合物(I-4)であることを確認した。

【0163】

【化67】



- 30 〔合成例2〕合成例1のドデシルベンゼンスルホン酸Na塩10.5 g (0.030モル)の代わりに分岐型オクチルオキシベンゼンスルホン酸Na塩9.3 g (0.030モル)を用い、その他は合成例1と同様にしてガラス状固体13.6 gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の化合物(I-8)であることを確認した。

- 40 〔合成例3〕合成例1のドデシルベンゼンスルホン酸Na塩10.5 g (0.030モル)の代わりにジブチルナフタレンスルホン酸Na塩の4.0%水溶液25.7 g (0.030モル)を用い、その他は合成例1と同様にしてガラス状固体15.2 gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の化合物(I-15)であることを確認した。以下、上記と同様にして、用いる本発明の一般式(I)で示される化合物を合成した。

- 【0166】合成例(4) 化合物[III-1]の合成
トリフェニルスルフォニウムC 1 塩4.5%水溶液33.2 gを蒸留水300mLで希釈し、次いで市販のドデシルベンゼンスルфон酸ナトリウム(ソフト型)17.4 gを蒸留水300mLに溶解させた水溶液を1時間かけて滴下した。粘調の白色沈殿が得られるので、これを蒸留水で水洗し、さらにメタノールに溶解させた後、蒸留水に晶析した。得られた固体を50℃で減圧乾燥さ

せ、白色の固体である目的物【III-1】30gを得た。

【0167】合成例(5) 化合物【III-9】の合成
攪拌機、冷却器、温度計、滴下装置を装着した反応容器に、市販のトリイソプロピルベンゼンスルフォニルクロリド15.1gとイソプロピルアルコール250mLを加え、均一とした。この均一溶液に、水酸化ナトリウム4gを蒸留水250mLに溶かした水溶液を30分かけて滴下した。これを5時間100℃で加熱攪拌した。得られた溶液から溶媒を減圧留去し、再度蒸留水300mLを添加した。得られたトリイソプロピルベンゼンスルフォニルクロリドの加水分解水溶液にトリフェニルスルフォニウムC1塩4.5%水溶液33.2gを蒸留水300mLで希釈した水溶液を30分かけて滴下した。粘調の白色沈殿が得られるので、これを蒸留水で水洗し、さらにメタノールに溶解させた後、蒸留水に晶析した。得られた固体を50℃で減圧乾燥させ、白色の固体である目的物【III-9】32gを得た。

【0168】合成例(6) 化合物【III-26】の合成

トリフェニルスルfonylum C1 塩4.5%水溶液33.2gを蒸留水300mLで希釈し、次いで市販の4-カルボキシベンゼンスルfonylum酸ナトリウムウンデカエステル18.9gを蒸留水300mLに溶解させた水溶液を1時間かけて滴下した。粘調の白色沈殿が得られるので、これを蒸留水で水洗し、さらにメタノールに溶解させた後、蒸留水に晶析した。得られた固体を50℃で減圧乾燥させ、白色の固体である目的物【III-26】33gを得た。

【0169】合成例(7) 化合物【IV-2】の合成
合成例(4)のトリフェニルスルfonylum C1 塩の代わりにジフェニルヨウドニウム塩を使用した他は同様の操作で化合物【IV-2】を合成した。

【0170】合成例(8) 化合物【II-1】の合成
還流冷却管、温度計、滴下装置、攪拌機を取り付けた4つ口フラスコにN-ヒドロキシタル酸イミド5gとp-トルエンスルfonylクロリド5.8g、アセトン100mLを仕込み攪拌、そこへトリエチルアミン3.26gを30分かけて滴下し、そのまま室温で1時間攪拌した。得られた反応混合液を蒸留水に晶析し、析出した粉体を濾取。目的物である化合物【II-1】9.6gを得た。

【0171】合成例(9) 化合物【II-15】の合成

還流冷却管、温度計、滴下装置、攪拌機を取り付けた4つ口フラスコにN-ヒドロキシアミン(塩酸塩)28.4g、蒸留水100mLを仕込み、水酸化ナトリウム15.8gを蒸留水50mLに溶解させた水溶液を20分かけて滴下した。滴下終了後メチル置換無水マレイン酸50gを加え、室温で3時間攪拌した後、還流条件で更

に3時間加熱攪拌した。反応終了後、塩酸水溶液を加え、更に塩化ナトリウムで飽和させた後、酢酸エチルで抽出した。得られた酢酸エチル溶液を濃縮、メチル置換無水マレイン酸のN-ヒドロキシイミド体の粗結晶を得た。これをトルエンで再結晶し、メチル置換無水マレイン酸のN-ヒドロキシイミド体の結晶32gを得た。次に、同様の装置に上で得たメチル置換無水マレイン酸のN-ヒドロキシイミド体5gとp-メトキシベンゼンスルfonylクロリド7.3g、アセトン100mLを仕込み攪拌、そこへトリエチルアミン3.76gを30分かけて滴下し、そのまま室温で1時間攪拌した。得られた反応混合液を蒸留水に晶析し、析出した粉体を濾取。目的物である化合物【II-15】10.2gを得た。

【0172】合成例(10) 化合物【II-16】の合成

合成例(9)のp-メトキシベンゼンスルfonylクロリドの代わりに2-メシチレンスルfonylクロリドを使用した他は同様の操作で目的物である化合物【II-16】を合成した。

【0173】〔溶解阻止剤化合物の合成例-1〕1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α , α -ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン42.4g(0.10モル)をN,N-ジメチルアセトアミド300mLに溶解し、これに炭酸カリウム49.5g(0.35モル)、及びブロモ酢酸クミルエステル84.8g(0.33モル)を添加した。その後、120℃にて7時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水21に投入し、酢酸にて中和した後、酢酸エチルにて抽出した。酢酸エチル抽出液を濃縮し、カラムクロマトグラフ(担体:シリカゲル、展開溶媒:酢酸エチル/n-ヘキサン=3/7(体積比))にて精製した。化合物例(18:Rは総て-CH(C₂H₅)O-C₂H₅基)70gを得た。

【0174】〔溶解阻止剤化合物の合成例-2〕 α , α , α , α , α -ヘキサキス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリエチルベンゼン14.3g(0.020モル)のN,N-ジメチルアセトアミド120mL溶液に、炭酸カリウム21.2g(0.15モル)、更にブロモ酢酸t-ブチル27.1g(0.14モル)を添加し、120℃にて7時間攪拌した。その後、反応混合物を水1.5Lに投入し、酢酸エチルにて抽出した。硫酸マグネシウムにて乾燥後、抽出液を濃縮し、カラムクロマトグラフ(担体:シリカゲル、展開溶媒:酢酸エチル/n-ヘキサン=2/8(体積比))にて精製した結果、淡黄色粉体24gを得た。NMRにより、これが化合物例(62:Rは総てTB E基)であることを確認した。以下、上記と同様にしてその他の溶解阻止化合物を合成した。

【0175】〔感光性組成物(レジスト)の調製と評価〕上記合成例で示した本発明の化合物、添加剤および

トリフェニルイミダゾール(TPI)を用い感光性組成物(处方は下記表-1に記載)を調製した。

【0176】
【表1】

表-1

	光酸発生剤 〔I〕 種類 量(mg)	光酸発生剤 〔II〕 - [V] 種類 量(mg)	樹脂 種類 量(g)	添加剤(溶解阻止剤、 アルカリ可溶性樹脂) 種類 量(g)	酸分解性 基
実施例1	I-4 40	II-1 60	PHS/EES 1.90	-	-
実施例2	I-8 40	II-15 60	PHS/TBOMS 1.90	-	-
実施例3	I-I5 70	II-16 30	PHS/THPS 1.90	-	-
実施例4	I-3 20	III-1 80	PHS/EES 1.60	溶解阻止剤(60) 0.30	TBB
実施例5	I-22 40	III-9 60	PHS/TBOMS 1.60	溶解阻止剤(62) 0.30	BB
実施例6	I-28 50	III-26 50	PHS/EES 1.60	溶解阻止剤(18) 0.30	THP
実施例7	I-4 30	IV-5 70	-	溶解阻止剤(62) 0.50 PHS/St 1.40	TBOC
実施例8	I-26 60	V-2 40	PHS/BES 1.90	-	-
実施例9	I-5 50	III-1 50	PHS/TBOMS 1.90	-	-
実施例10	I-11 50	II-1 50	PHS/EES 1.90	-	-
実施例II	I-4 50	III-1 50	PHS/EES 1.50	PHS/St 1.40	-
比較例1	I-4 100	-	PHS/EES 1.90	-	-
比較例2	-	II-1 100	PHS/BES 1.90	-	-
比較例3	-	III-1 100	PHS/THPS 1.90	-	-
比較例4	II-1 50	III-1 50	PHS/EES 1.90	-	-

【0177】表-1において使用した略号は下記の内容を表す。

<ポリマー> () 内はモル比

PHS/EES p-ヒドロキシスチレン/p-(1-エトキシエトキシ)スチレン共重合体(70/30) (重量平均分子量21,000)

PHS/BES p-ヒドロキシスチレン/p-(1-t-ブトキシエトキシ)スチレン共重合体(70/30) (重量平均分子量22,000)

PHS/TBOMS p-ヒドロキシスチレン/t-ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン共重合体(80/20) (重量平均分子量20,000)

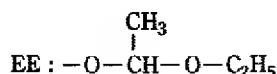
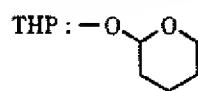
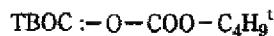
PHS/THPS p-ヒドロキシスチレン/p-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン共重合体(70/30) (重量平均分子量22,000)

PHS/St p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体(85/15) (重量平均分子量35,000)

【0178】<溶解阻止剤中酸分解性基>

【0179】

【化68】



【0180】上記表-1に示す各固形分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート9.5 gに溶解

し、0.2 μmのフィルターでろ過してレジストを作成した。このレジスト溶液をスピンドルコーターを利用してシリコンウエハー上に塗布し、110°C、90秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.83 μmのレジスト膜を得た。このレジスト膜に、248 nm KrFエキシマレーザーステッパー(NA=0.42)を用いて露光を行った。露光直後にそれぞれ100°Cの真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、ただちに、2.38重量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリーンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンのプロファイル、感度、解像力を各々下記のように評価し、比較した。その結果

を下記表-2に示す。

【0181】〔プロファイル〕定在波やパターン倒れを含むプロファイルは、上記方法で得たシリコンウエハー上のパターンを走査型電子顕微鏡(S EM)で観察し、特に定在波、パターン倒れに関して、S EM写真を目視評価した。定在波に関しては許容範囲と判断した場合には○、許容できない場合には×とした。一方、パターン倒れに関しては観察された場合には×、観察されなかつた場合に○とした。

〔感度〕感度は0. 35 μmのマスクパターンを再現する露光量をもって定義した。

〔解像力〕解像力は0. 35 μmのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力をもって定義した。

〔露光直後及び2時間後加熱での線幅変化〕上記と同様にして露光後そのまま2時間経過した後、上記の通り加熱処理し、直ちに上記現像液で現像、得られた0. 35 μmのマスクパターンの線幅を測り、露光直後に加熱処理した場合の0. 35 μmのマスクパターンの線幅との変化率を計算した。変化率が10%未満の場合○、10%以上の場合は×とした。

10 【0182】

【表2】

表-2

	感度 (mJ/cm ²)	解像力 (μm)	露光直後及び2 4時間後加熱で の線幅変化	プロフ アイル	プロフ アイル 定在波	パタ ーン 倒れ
実施例1	2.5	0.27	○	矩形	○	○
実施例2	2.7	0.27	○	矩形	○	○
実施例3	2.9	0.27	○	矩形	○	○
実施例4	3.0	0.28	○	矩形	○	○
実施例5	2.6	0.27	○	矩形	○	○
実施例6	3.0	0.28	○	矩形	○	○
実施例7	3.3	0.28	○	矩形	○	○
実施例8	2.7	0.26	○	矩形	○	○
実施例9	2.8	0.27	○	矩形	○	○
実施例10	3.0	0.27	○	矩形	○	○
実施例11	2.5	0.28	○	矩形	○	○
比較例1	3.7	0.30	×	矩形	×	×
比較例2	5.0	0.30	×	テール	○	×
比較例3	3.5	0.31	×	テール	○	×
比較例4	3.8	0.31	×	テール	○	×

【0183】表-2の結果から、本発明のレジストは高い感度と解像力を有し、露光後加熱処理までの経時での線幅の細りも小さく、定在波の残存レベルも許容範囲であり、パターン倒れもない、良好なプロファイルを与える感光性組成物であることがわかる。

【0184】

【発明の効果】本発明の化学增幅型ポジ型フォトレジスト組成物により、感度、解像力に優れるとともに、露光後加熱処理までの経時での線幅の細りや、T-t o p形状を呈することがなく、また更に定在波の残存を抑制し、パターン倒れもない感光性組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内